



**HAL**  
open science

# Conception, réalisation et caractérisation des propriétés électriques d'un capteur silicium micro-nano permettant une Co intégration CMOS / nano objets

Corentin Carmignani

## ► To cite this version:

Corentin Carmignani. Conception, réalisation et caractérisation des propriétés électriques d'un capteur silicium micro-nano permettant une Co intégration CMOS / nano objets. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAT043 . tel-01904924

**HAL Id: tel-01904924**

**<https://theses.hal.science/tel-01904924>**

Submitted on 25 Oct 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE  
GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **NANOELECTRONIQUE ET NANOTECHNOLOGIES**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Corentin CARMIGNANI**

Thèse dirigée par **Thomas ERNST, IGR, CEA**

préparée au sein du **Laboratoire CEA-LETI**  
dans **l'École Doctorale EEATS**

# **Conception, réalisation et caractérisation des propriétés électriques d'un capteur silicium micro-nano permettant une cointégration CMOS/nano-objets**

Thèse soutenue publiquement le **02 Juillet 2018**,  
devant le jury composé de :

**Professeur Carlotta GUIDUCCI**

EPFL, Rapporteur

**Professeur Bruno MASENELLI**

INSA Lyon, Rapporteur

**Docteur David PEYRADE**

CNRS LTM, Président

**Docteur Aurélie THUAIRE**

CEA GRENOBLE, encadrante

**Docteur Stéphane MONFRAY**

ST MICROELECTRONICS, membre

**Docteur Thomas ERNST**

CEA GRENOBLE, Directeur de thèse



## Remerciements

Voici venu l'heure d'écrire ces lignes si particulières. Comme un bon scientifique j'ai voulu trouver un ordre pour classer ces remerciements mais rien ne me convient vraiment. Comment classer par un ordre d'importance des personnes ayant chacune un rapport différent à mes travaux de thèse. Ne voyez donc ici aucun classement mais j'ai plutôt essayé de vous remercier tous à ma façon.

Avant toute chose je remercie donc les personnes m'ayant permis de travailler pendant presque quatre années au CEA depuis le début de mon stage d'école d'ingénieur jusqu'au dernier jour de mes recherches de thèse. Merci à tout le personnel ayant rendu possible mon recrutement et m'ayant permis de vivre ces quatre années dans une atmosphère sereine, saine, conviviale et chaleureuse. Je remercie en particulier Séverine Cheramy et Maud Vinet pour leur encadrement durant mes travaux. Un grand merci à tous mes collègues successifs du LICL et DU LI3D toujours prêts à répondre à mes questions et à donner de leur temps pour les présentations, les préparations d'intervention à l'orale et pour tout type de questions.

Parmi les personnes m'ayant fait très vite confiance en m'ayant aiguillé et soutenu depuis le début, j'aimerais remercier Dr Sylvain Barraud, maître de stage en Or, qui a su trouver en moi des capacités et qualités que je ne connaissais pas moi-même et qui a joué un rôle important dans la réussite de mes différents travaux de recherche autant d'un point de vue technique que relationnel. Un grand merci à Thomas Ernst, directeur de thèse à la pensée arborescente, pour m'avoir guidé dans mes travaux de thèse, pour m'avoir fait des critiques objectives, pour avoir poussé mon travail jusqu'en conférence et pour avoir organisé la soutenance de thèse dans les temps malgré les emplois du temps chargés de chacun. Un énorme merci au Dr Aurélie Thuai, encadrante de choc, pour m'avoir accepté comme premier thésard malgré mes lacunes certaines en orthographe et mon caractère parfois très tranché. Cela a été un réel plaisir d'apprendre et de travailler à tes côtés. J'ai pu jouir de ton aura auprès de plusieurs collègues. Ta confiance m'a permis d'acquérir beaucoup d'autonomie tout en développant un travail d'équipe ultra enrichissant. En parlant d'équipe, je n'oublie pas Christophe le roi des nanofils d'ADN, Patrick encadrant intermittent ayant pris le relais d'Aurélie pendant sa mission maternité. Je n'oublie pas Jeanne la stagiaire qui, comment dire, a fait un stage. Et non je n'ai pas oublié le dernier membre de l'équipe, le pilier, le doyen, Emmanuel, l'homme sans qui ce manuscrit ne serait pas autant illustré, sans qui aucun dispositif ne serait sorti de salle blanche et qui malgré ça reste modeste. J'ai aimé travailler avec toi. C'est agréable de trouver sur sa route une personne simple, gentille, besogneuse et avenante comme toi.

Cette bonne ambiance de travail a aussi été possible grâce à mes nombreux collègues de bureau, depuis le petit bureau des thésards où nous cohabitons à six, jusqu'aux deux derniers avec qui je partageais un grand bureau avec vue. Vous avez tous été de près ou de loin des artisans de ma réussite et l'atmosphère de travail agréable qui m'a permis de ne pas voir passer ces quatre années. Un grand Merci à vous qui partagez quasi quotidiennement ma table et/ou une pause-café.

Issam, le passionné de poker, de street fighter, de chicha et qui découvre les joies de la paternité. Un Marseillais ou plutôt un Aubagnais qui m'a montré la voie de la réussite.

Mathilde, la plus bobo de tous, toujours bienveillante et facile à vivre et qui continue son bonhomme de chemin outre Rhin.

Vous êtes des amis géniaux avec qui j'ai partagé joies et peines, discussions cruciales ou légères. Comment ne pas citer Anouar, Vincent et tant d'autres pour tous les bons moments passés ensemble

autour des superbes salades de H3. Et bien sûr Loïc et Mathias qui par leur gouaille, leur franc parlé et leurs caractères explosifs ont si bien animé les discussions et les débats quotidiens. Merci à tous.

Comme il y a très peu d'occasion d'écrire noir sur blanc ce genre de choses je profite de cette tribune qui m'est offerte pour le dire. Cette route était pavée par l'amour et la bienveillance des miens. Je ne serai pas un Homme sans le travail acharné de mes parents qui par leur éducation et leurs sacrifices m'ont permis de devenir à mon tour une personne respectueuse, honnête, travailleuse et bienveillante. Même si je n'ai pas choisi de rester dans la recherche et l'ingénierie vous avez eu une idée brillante de me pousser/guider à faire des études me permettant d'étancher ma soif de connaissances et d'avoir toutes les clefs en mains pour choisir mon avenir. Tout cela rester encore obscur pour moi mais grâce à la paternité je me rends pleinement compte de l'énergie, de l'amour et de la responsabilité dont vous avez fait preuve pour que nous devenions Céline, Camille et moi de " bon Homme et Femme ". Céline, Mimi, j'étais et je suis toujours le petit frère qui profite du chemin que vous tracez devant moi, parfois je vous imite parfois j'évite de vous ressembler mais comme un tuteur aux plantes, sans vous je n'aurai pas grandi bien droit.

A celle qui partage mes jours et mes nuits depuis près d'une décennie, qui me permet de devenir un Homme meilleur, qui me soutient dans chaque décision importante et qui après avoir dit oui a mis au monde le plus génial des enfants. Merci d'être aimante, douce, bienveillante et audacieuse chaque jour.

A toi Gabin qui depuis plus d'un an m'apprends à devenir père. Si tu lis ces pages ne cesse jamais d'être curieux, de sourire à la vie et dis-toi que rien n'est impossible.

Remerciements .....	2
-Introduction générale - .....	6
-Chapitre 1-.....	9
I. Les objets biologiques peuvent-ils permettre de concevoir des dispositifs innovants et performants pour les nouveaux challenges de l'électronique.....	10
I.1.1. 70 ans d'électronique : de l'essor à un ralentissement de la course à la miniaturisation des composants .....	10
I.1.2. Le développement de l'électronique hétérogène, les nouveaux challenges de l'intégration 3D : application aux interconnexions et au capteurs.....	16
I.1.2.1. L'intégration 3D au centre des attentions.....	16
I.1.2.2. Les enjeux liés aux interconnexions .....	19
I.1.2.3. Les enjeux liés aux capteurs .....	20
I.2. Les objets biologiques peuvent-ils être des solutions alternatives intéressantes pour répondre aux problèmes actuels ?.....	21
I.2.1. Quels sont les avantages de la co-intégration d'un objet biologique et d'un objet silicium ? 21	
I.2.2. Des interconnexions à base d'objets biologiques.....	26
I.2.3. Des capteurs utilisant des objets biologiques .....	27
I.3. Objectifs et méthodologie de travail.....	30
-Chapitre 2-.....	32
II. Les nanofils biologiques et le besoin de conception d'une plateforme pour les caractériser électriquement.....	33
II.1. Intérêt des nanofils biologiques, cas particulier de la fibre amyloïde .....	33
I.1.1. Les nanofils biologique, des structures modifiables et fonctionnalisables à grand facteur de forme.....	34
I.1.2. Cas particuliers des fibres amyloïdes Het.....	36
II.2. Définition d'une plateforme permettant la caractérisation des objets biologiques .....	40
II.2.1. Contraintes liées à la microélectronique, aux dimensions et à la biocompatibilité .....	40
II.2.2. Définition du packaging.....	41
II.3. Conception d'un dispositif de mesure biostable pour l'étude électrique des objets biologiques .....	44
II.3.1. Conception d'un masque de mesure des objets biologiques .....	44
II.3.2. Fabrication des puces électroniques.....	50
II.3.3. Choix du boîtier et packaging .....	61
II.3.4. Tests électriques préliminaires de la plateforme de caractérisation .....	63
II.3.5. Vérification de l'impact de la mise en boîtiers et de l'environnement de mesure.....	68
II.3.6. Analyses des causes du dysfonctionnement électrique.....	71
II.3.7. Mesures du comportement électrique de la fibre amyloïdes sous forme de film.....	72

II.4. Conclusion .....	76
-Chapitre 3-.....	77
III. Conception et fabrication d'un capteur à base de nanofils de silicium co-intégrés avec un circuit CMOS d'adressage.....	78
III.1. L'ISFET : description, fonctionnement et exemple de réalisation.....	78
III.2. Co-intégration d'une matrice d'ISFET et d'un circuit CMOS .....	84
III.2.1. Contraintes de conception d'un capteur hybride en 3D.....	84
III.2.2. Design et fonctionnement du circuit d'adressage .....	86
III.2.3. Fabrication des capteurs 3D par report de wafers.....	94
III.2.4. Caractérisations préliminaires des dispositifs en voie sèche .....	105
III.2.5. Packaging des puces pour la réalisation de mesures en voie humide .....	109
III.3. Conclusion et perspectives.....	110
-Chapitre 4-.....	112
Etude de la détection fine de charges à l'aide d'un nanofils de silicium et impact sur l'intégration ...	112
IV. Etude de la détection fine de charges à l'aide d'un nanofils de silicium et impact sur l'intégration .....	113
IV.1. La détection fine de charges à l'aide de nanofils de silicium .....	113
IV.1.1. Intérêt de la détection fine de charge.....	113
IV.1.2. Principe de base permettant la détection de charges à l'aide de nanofils de silicium	115
IV.1.3. Intérêt de la simulation .....	115
IV.2. Simulation de la détection de particules chargées .....	116
IV.2.1. Méthodologie .....	116
IV.2.2. Description de la structure de simulation .....	117
IV.2.3. Résultats .....	122
IV.2.3.1. Modification du nanofils .....	122
IV.1.1.1. Modification de l'isolant de grille.....	131
IV.1.1.2. Modification de la charge et de l'électrolyte .....	134
IV.2. Détection dans un système réel complexe .....	136
IV.2.1. Description du modèle .....	136
IV.2.2. Résultats .....	138
IV.3. Conclusion et perspectives.....	139
-Conclusion générale - .....	141
Références.....	143

## -Introduction générale -

Pendant de nombreuses années les recherches en électronique se sont principalement orientées vers la miniaturisation des transistors, permettant d'atteindre, à chaque nouvelle génération, des niveaux de performances plus élevés sans changer le concept de fonctionnement des dispositifs et sans diversifier les thématiques de recherche. Cette phase de miniaturisation des technologies CMOS a commencé à la fin des années 60, comme illustré dans le célèbre article de Gordon Moore, co-fondateur d'INTEL, intitulé « Cramming more components onto integrated circuits » [MOO65]. Cette phase dite de « Happy scaling » miniaturisation joyeuse a pris fin au début des années 2000 (voir chapitre 1). En effet, le couple silicium/silice, à la base du succès technologique CMOS commençait à se fissurer ; d'abord avec le remplacement de la silice comme oxyde de grille à cause des courants de fuite tunnel puis avec le passage aux technologies film mince (Finfet essentiellement, mais aussi SOI). Aujourd'hui les spécialistes s'accordent sur le fait que la réduction des dimensions dans les technologies CMOS va s'arrêter autour de 5-7nm. Aux vues des moyens techniques, financiers et humains à mettre en œuvre pour développer les technologies de conception et de fabrication de ces nœuds avancés, ce domaine de recherche technologique est devenu presque exclusivement l'apanage des géants de la production de puces CMOS : Samsung, TSMC, INTEL, Globalfoundries. Malgré cette spécificité, la miniaturisation reste un domaine de référence qui porte encore les nouvelles générations de procédé de fabrication.

Depuis le début du troisième millénaire, des domaines comme l'automobile, le médical, l'industrie agroalimentaire ou l'électronique grand public (smartphone, ordinateur, Hi-fi etc.) sont devenus de plus en plus demandeurs de puces électroniques. Avec l'explosion du nombre de ventes dans ces domaines les enjeux de recherches se sont multipliés et diversifiés. Les besoins ont évolué de sorte que la diversification des fonctions des puces électroniques est devenue le nouveau paradigme de la microélectronique. On parle du « More than Moore » (voir chapitre 1). On a vu progressivement apparaître de nouveaux domaines porteurs comme la RF, les mémoires émergentes, les dispositifs et architectures à très faible consommation électrique et les capteurs. Les challenges pour ses différents champs d'applications sont très divers mais ont pour point commun de mettre en œuvre des solutions innovantes basées sur des changements architecturaux importants soit en termes de matériaux soit en termes de conception du dispositif. Parmi les principaux challenges on peut citer :

- L'introduction de nouveaux mécanismes de transduction dans les capteurs
- La réduction de la consommation énergétique
- La gestion de la thermique
- Les problèmes mécaniques
- L'intégration de fonctions hétérogènes au sein d'une même puce
- L'utilisation de nouveaux matériaux
- L'intégration de nouvelles architectures complexes, comme c'est le cas avec la fabrication en 3D.

Dans le même temps, les connaissances en biologie et notamment en biologie moléculaire se sont fortement accrues. Des objets biologiques ayant des propriétés très diverses et très spécifiques sont découverts et étudiés. Certains sont conceptuellement considérés comme des solutions ultimes pour répondre à certains défis de l'électronique moderne comme l'utilisation d'origami d'ADN pour la

lithographie [DIA16]. De plus il existe une adéquation entre les dimensions des objets biologiques et des transistors. Les nanofils de protéines ont des dimensions du même ordre de grandeur que les transistors les plus fins. Nous nous sommes donc posé la question de savoir si cette convergence d'échelle pouvait permettre la cohabitation de l'électronique et de la biologie pour créer des dispositifs hybrides. Nous nous sommes ensuite demandé si des problématiques de l'électronique moderne pouvaient être résolues par des dispositifs hybrides et si oui comment.

Nous avons étudié l'utilisation d'objets biologiques filiformes comme interconnexions nanométriques. Dans ces recherches des objets biologiques sont utilisés en substitution de matériaux classiques. Toutefois il est loin d'être évident de mesurer leurs propriétés électroniques (mobilité des charges, fiabilité) contrairement aux semi-conducteurs standards. Quels types d'objets biologiques pourraient convenir à la réalisation d'interconnexions ? Quels types de dispositifs pourraient permettre ces caractérisations électriques ? Quelles sont les contraintes de conception et de fabrication liées aux objets biologiques ?

Certains objets biologiques réalisent, de manière naturelle, des interactions ciblées avec des agents biologiques spécifiques parfois pathogènes ou dangereux. C'est le principe de base utilisé dans la vaccination ou l'on force le corps à produire des anticorps spécifiques à des antigènes nuisibles comme le méningocoque. Les objets biologiques ont aussi l'avantage de pouvoir être fabriqués à façon comme les protéines. Cela permet d'ouvrir une nouvelle voie dans la fabrication de capteurs dans laquelle les objets biologiques seront interfacés avec les structures électroniques. Quelle architecture permet de concevoir un capteur hybride électronique/biologique ? Comment fabriquer ce capteur ? Comment réaliser les tests électriques de vérification ? Quel type de packaging permet de mettre en œuvre ce type de capteur ?

Dans le domaine des capteurs il existe une application qui focalise actuellement beaucoup l'attention, la détection de charges électriques de faibles intensités. Il existe plusieurs techniques mais elles sont toutes perfectibles soit à cause de leur coût soit à cause du temps nécessaire à la réalisation du séquençage soit encore à cause de la difficulté de mise en œuvre du séquençage. Un capteur hybride à base de nanofils de silicium pourrait-il permettre de détecter une charge ? Quel type de nanofils serait le plus à même de réaliser ce type de détection ? Quels seraient les conditions de mesure les plus propices avec ce type de dispositif ?

Le premier chapitre traitera la question de savoir si les objets biologiques peuvent permettre de concevoir des dispositifs innovants et performants pour les nouveaux challenges de l'électronique. Dans ce chapitre nous exposerons brièvement l'historique des recherches en électronique et le changement de paradigme de recherche. Ensuite nous dirons en quoi les objets biologiques peuvent résoudre certaines problématiques de l'électronique avec un focus sur le cas des interconnexions et des capteurs.

Dans le chapitre 2 intitulé « les objets biologiques utilisables pour l'électronique et le besoin de conception d'une plateforme pour les caractériser électriquement » nous cherchons à intégrer un dispositif de test facilement utilisable par les biologistes et les électroniciens pour la caractérisation électrique d'objets biologiques nanométriques. Dans ce chapitre nous détaillerons d'abord l'intérêt des nanofils biologiques avec un focus particulier sur les fibres amyloïdes Het. Ensuite les contraintes liées à la conception de la plateforme de caractérisation électrique notamment en termes de dimension et de biostabilité seront exposées. Puis nous discuterons de l'architecture, de la conception des masques de lithographie et de la fabrication des dispositifs de mesure utilisés pour la caractérisation électrique des objets biologiques. Le packaging et les mesures réalisés en cours de fabrication seront présentés.

Dans le chapitre 3 nommé « étude de la conception et de la fabrication d'un capteur co-intégrant des nanofils de silicium et un circuit CMOS d'adressage » nos travaux portent sur une architecture de capteur hybride à base de nanofils de silicium pilotés par un circuit CMOS et permettant un interfaçage d'un objet biologique avec le nanofil. Dans ce chapitre, l'architecture et le fonctionnement de la structure de base des capteurs à base de nanofils de silicium, l'ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor) seront développés. Ensuite les contraintes de conception de nos capteurs hybrides seront énoncées. Puis nous présenterons l'architecture et le design de nos dispositifs avant de décrire précisément leur fabrication. Enfin nous présenterons les caractérisations électriques réalisées en cours et en fin de fabrication avant de présenter notre packaging et les mesures réalisées en voie humide.

Pour terminer, le quatrième et dernier chapitre intitulé « étude de la détection fine de charge à l'aide d'un nanofils fonctionnalisé par un objet biologique », étudie la possibilité de détecter une charge électrique unique. Vu la complexité de la question nous avons décidé de répondre à l'aide d'une série de simulations. L'intérêt de la détection d'une charge unique à l'aide de nanofils de silicium et les raisons qui nous ont poussé à réaliser des simulations seront d'abord exposés. Ensuite nous présenterons un premier type de simulations dans lequel nous avons utilisé une structure entièrement paramétrable pour appréhender l'impact de la géométrie mais aussi du type de charge à détecter et du milieu dans lequel elle se trouve. Ensuite la détection de charges au sein d'un système prenant en compte les perturbations comme le bruit sera discutée.

## -Chapitre 1-

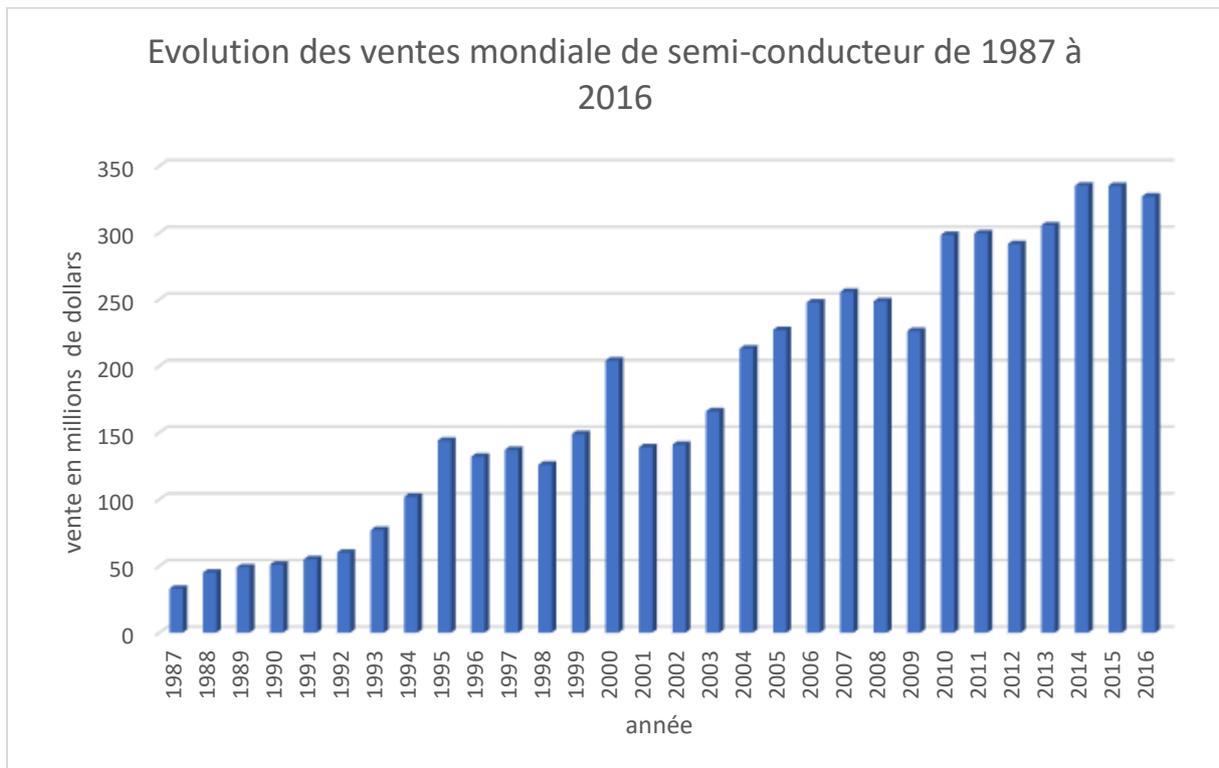
Les objets biologiques peuvent-ils permettre de concevoir des dispositifs innovants et performants pour les nouveaux challenges de l'électronique

# I. Les objets biologiques peuvent-ils permettre de concevoir des dispositifs innovants et performants pour les nouveaux challenges de l'électronique

## I.1.1. 70 ans d'électronique : de l'essor à un ralentissement de la course à la miniaturisation des composants

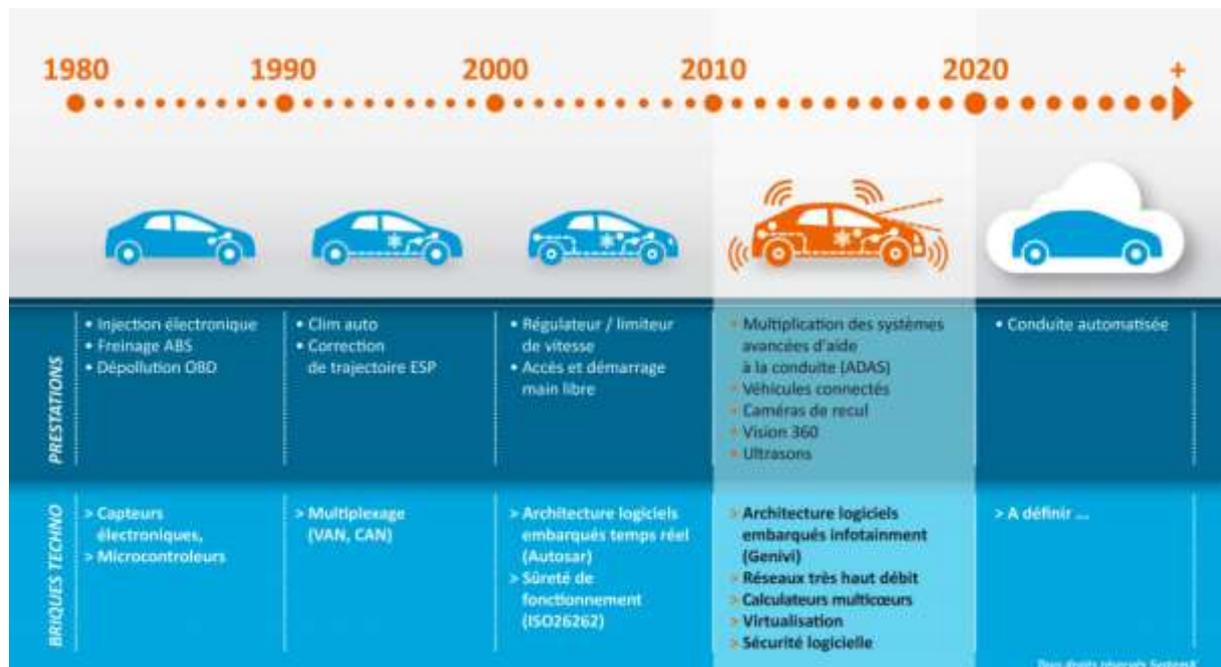
Depuis le milieu de années 1960 (jusqu'en 2005) l'industrie de l'électronique peut se targuer d'une évolution que très peu d'industries ont connu avec :

- Des chiffres d'affaires et une rentabilité exceptionnels toutes industries confondues. Apple est par exemple l'entreprise la plus rentable en 2015 [DEM16] devant des banques, des entreprises de médias, des compagnies pétrolières et des géants de l'agroalimentaire.
- Des volumes de ventes en progression régulière (volume de ventes [STA16]). La figure I.1 montre par exemple l'évolution du montant des ventes de composants électroniques depuis 1987.
- Une pénétration dans la quasi-totalité des autres marchés. En effet l'électronique est présente dans l'automobile, la santé, l'agroalimentaire, la communication, l'industrie lourde, la finance, l'agriculture et le divertissement.



**FIGURE I.1 VENTE GLOBALE DE SEMI-CONDUCTEUR DEPUIS 1987. DIAGRAMME CONÇU A PARTIR DES VOLUMES DE VENTES DECRITES PAR L'ENTREPRISE STATISTA POUR LE VOLUME DES VENTES DE COMPOSANTS ELECTRONIQUE ENTRE 1987 ET 2016 [STA16].**

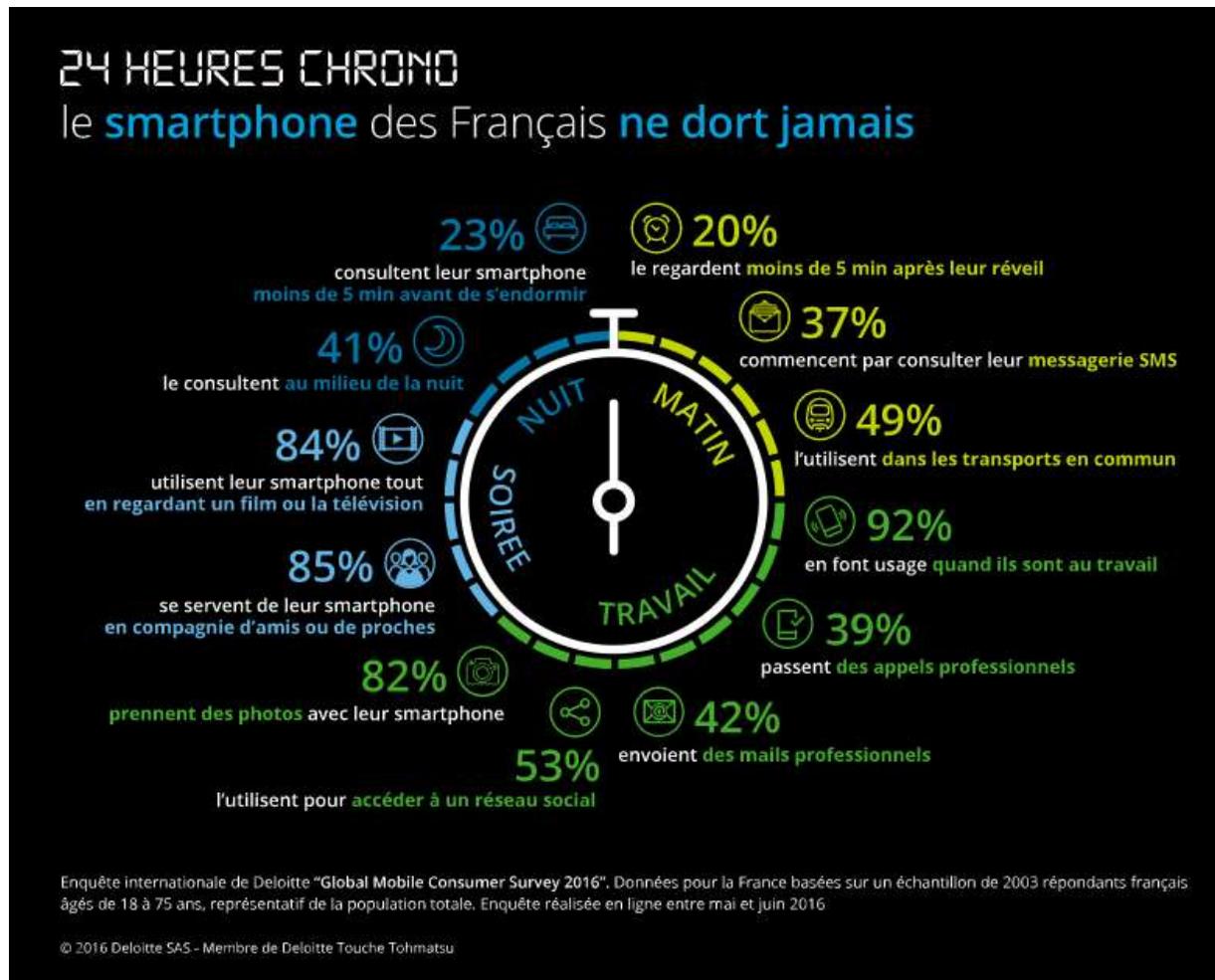
Bien que quelques niches existent encore, l'électronique fait partie intégrante de la vie quotidienne des personnes et des entreprises et très peu d'activités ne nécessitent pas l'utilisation directe ou indirecte de composants électroniques. Dans le marché des communications, par exemple, où le courrier postal disparaît peu à peu depuis l'apparition des sms et des emails, échangés à l'aide de produits électroniques. La Cours des comptes atteste d'une baisse de 20% du nombre de courriers postaux échangés en France entre 2009 et 2014 [CDC16]. Dans l'automobile l'électronique a pris le pas sur la mécanique : depuis l'apparition du poste radio dans les années 1930, les nouvelles générations de voiture n'ont cessé d'embarquer de plus en plus d'électronique. Les voitures actuelles utilisent plusieurs dizaines de modules électroniques et chacun de ces modules embarquent plusieurs dizaines de composants. Ces composants sont présents dans tous les compartiments de la voiture et permettent (i) l'ajout de confort avec les régulateurs de vitesse les essuie glaces automatiques et toutes les aides à la conduite, (ii) l'augmentation de la sécurité avec l'ABS (anti blocage de roue), la détection de présence ou encore les systèmes anti-collision, et (iii) l'augmentation des performances avec l'ajout de capteurs, les boîtes automatiques ou encore les différents systèmes régulant la propulsion. Et l'ajout d'électronique n'est pas près de s'arrêter, la voiture autonome étant pour demain il faut s'attendre à beaucoup d'innovation en terme d'électronique embarquée dans l'automobile dans un futur proche. La figure I.2 présente une image qui résume l'apparition des systèmes embarqués et les briques technologiques liées depuis 1980. Cette image est tirée de la présentation du projet européen ELA (Electronique et Logiciel Automobile) par l'institut de recherche technologique SystemX en 2013 [SYS13]



**FIG I.2 PRESENTATION DES PRESTATIONS ET DES BRIQUES TECHNOLOGIQUES APPORTEES A L'AUTOMOBILE DEPUIS 1980. IMAGE TIREE DU PROJET ELA [SYS13].**

Récemment chacun peut constater que l'électronique est utilisée dans des domaines comme le divertissement, l'habitat, le sport mais aussi dans des domaines à fort enjeux politiques et sociaux comme l'éducation et la santé. Nous pouvons citer comme exemple frappant le smartphone qui équipe 77% des Français en 2016, mais aussi le développement des appareils de lecture et de musique nomades, des livres électroniques, l'apparition des visites de musées interactives ou virtuelles, le développement de la maison connectée mais aussi l'utilisation des tablettes et des tableaux électroniques dans les écoles. Ou encore les progrès en imagerie médicale grâce à de nouveaux

capteurs d'images mais aussi les progrès dans les dispositifs médicaux pour les insulino dépendant [DEL16]. Cette tendance qui lie la technologie et la vie quotidienne est mise en évidence par le fait que le smartphone est devenu un appareil indispensable. L'étude réalisée par Deloitte présentée sur la figure I.3 le montre bien [DEL16].



**FIG I.3 24 HEURES CHRONO LE SMARTPHONE DES FRANÇAIS NE DORT JAMAIS. ENQUETE DELOITTE SUR L'UTILISATION DU SMARTPHONE DES FRANÇAIS [DEL16].**

Cette hyper-connectivité n'est pas prête de cesser. Tous les observateurs du domaine des nouvelles technologies s'accordent pour annoncer un renforcement de la tendance des IoT (pour Internet of Things) que l'on peut traduire comme le début de l'ère du tout connecté, les premiers exemples sur le marché étant la montre connectée, les appareils électroménagers connectés et les maisons « intelligentes ». Aujourd'hui même si la maison pilotée par une intelligence artificielle n'est pas encore quelque chose de réel pour le grand public, les progrès de la domotique permettent à un logement correctement équipé de réguler la lumière, la température de façon automatique mais aussi de savoir si le réfrigérateur contient les aliments permettant de réaliser la recette identifiée à l'aide de son smartphone. Les appareils Hi-Fi peuvent être contrôlés vocalement ou programmés pour exécuter des tâches prédéfinies par l'utilisateur. Les systèmes de protection des habitations peuvent avertir les propriétaires et la police en cas d'intrusion tout en prenant en photos les cambrioleurs et en déclenchant une alarme de manière autonome et intelligente [DAV17, GAR17].

Cette ère du tout connecté n'est pas le fruit du hasard. Ce sont les industriels du secteur qui, depuis 70 ans, ont guidés une course incessante au progrès permettant la multiplication des appareils

électroniques, leurs gains de performances et leur miniaturisation. Pour témoigner de cette évolution fulgurante nous allons comparer quatre composants électroniques fabriqués à quatre époques différentes :

- Le premier ordinateur entièrement électronique conçu en 1946 [HAR46].
- Le premier « microprocesseur » conçu en 1969 [FAG72, FAG73].
- Le microprocesseur Pentium III conçu en 1999, au moment de l'explosion de l'internet public en France.
- Le microprocesseur Xeon Broadwell-E5 mis sur le marché en début d'année 2016 [ALC16]

En 1946 P. Eckert et J. Mauchly fabriquent l'ENIAC (Electronic Numerical Integrator and Computer) acronyme pour Intégrateur Numérique Electronique et Ordinateur. Cette machine pèse 30 tonnes, rentre à peine dans un appartement moderne avec ces 167 m<sup>2</sup> avec ses 19000 tubes, consomme 140 Kilowatts et effectue 5000 additions simples par seconde en fonctionnant à 100KHz [HAR46]. L'élément de base de cette machine est le tube à vide qui permet d'amplifier et de redresser le signal électrique rentrant.

Plus de vingt ans plus tard, en 1969 le microprocesseur est inventé par M. Hoff ingénieur, et F. Faggin physicien. Deux ans plus tard, Intel commercialise son premier microprocesseur, le fameux 4004, qui est encore étudié dans de nombreuses écoles d'ingénieurs aujourd'hui. Les performances sont tout autres avec 2300 transistors MOS de 10µm de largeur de grille répartis dans 10 mm<sup>2</sup> et une fréquence d'horloge de 108kHz. Le 4004 peut faire 90000 opérations par seconde [FAG72, FAG73].

En 1999 Intel produit son Pentium III 450. Sa version nommée Katmai mesure 12,3mm x 10,4mm pour quelques grammes, il possède 9,5 millions de transistors MOS de 250nm de largeur de grille, consomme environ 25 Watts pour effectuer 510millions d'opérations par seconde à une fréquence de 450MHz.

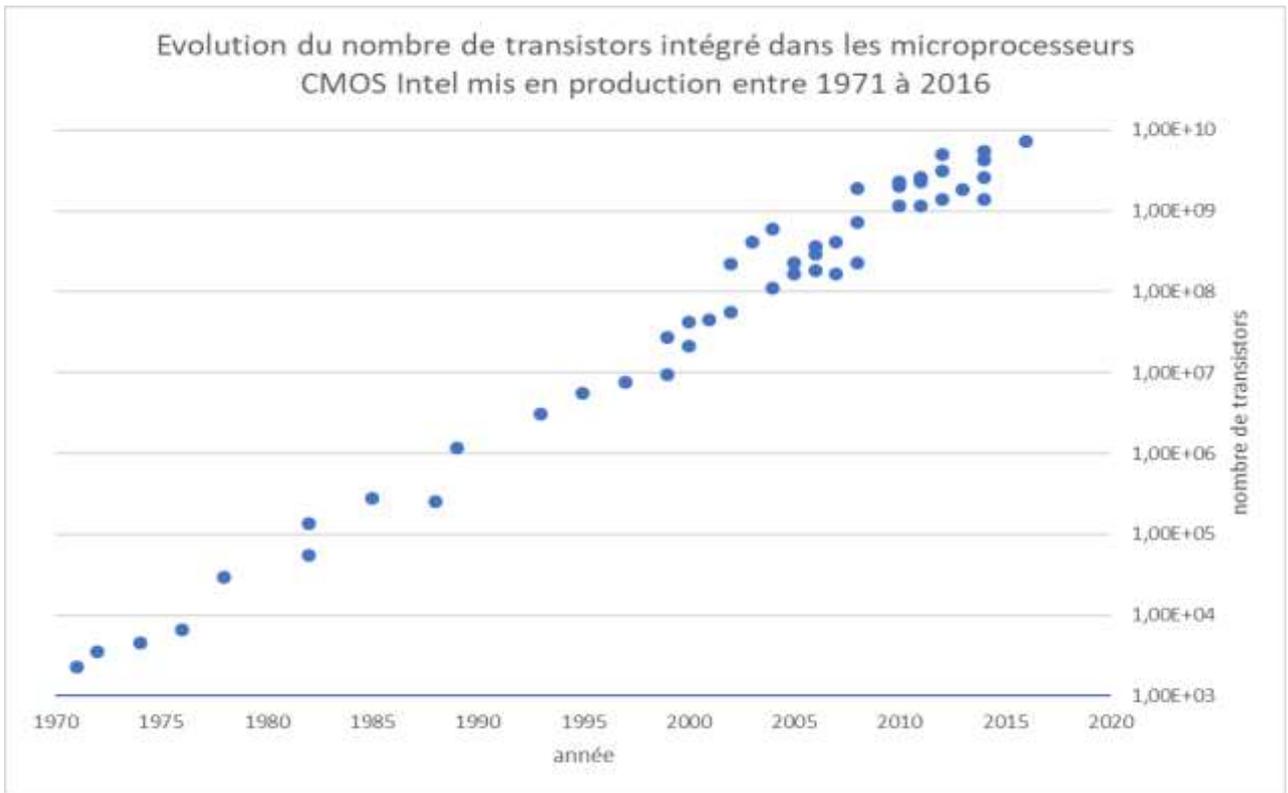
Aujourd'hui on peut prendre l'exemple du processeur Xeon Broadwell-E5 [ALC16]. Sous ce nom un peu complexe Intel a produit un microprocesseur mesurant 18,1mm x 25,2mm, il possède 7,5 milliards de transistors MOS 14nm, consomme entre 30 et 150 Watts. Le nombre d'opérations par seconde est difficilement comparable car on parle maintenant de composants ayant des architectures très complexes mais les testeurs estiment que le processeur effectue environ 200 milliards d'opérations par seconde à une fréquence de 1600 à 3500MHz. Le tableau I.1 montre des photos de ces 4 objets technologiques.

**Tableau I.1 Performances de quatre objets électroniques fabriqués sur une période de 70 ans.**

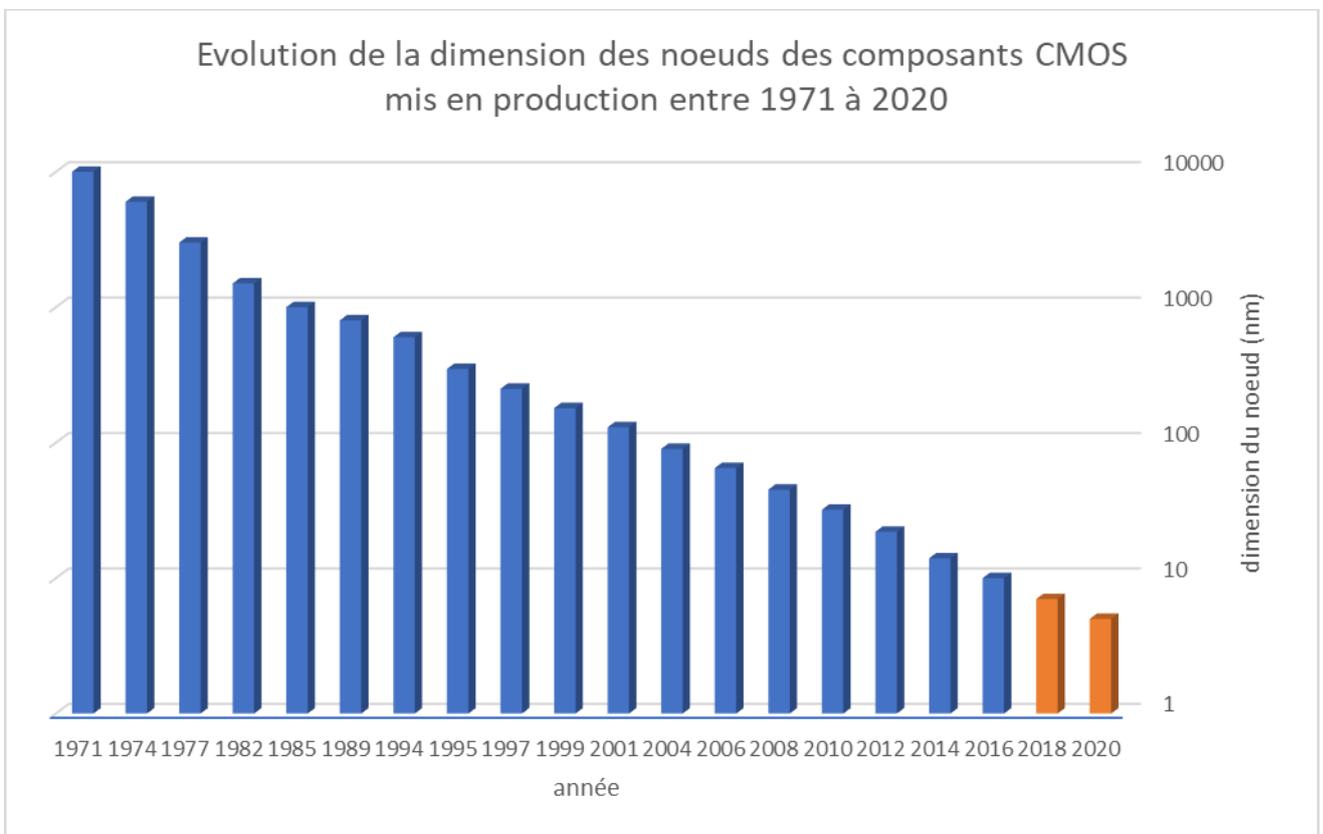
Année	1946	1969	1999	2016
Objet	 ENIAC	 Intel 4004	 Intel Pentium III	 Intel Xeon Broadwell-E5
Nombre d'opérations par seconde en million : N	0,005	0,09	510	200 000
Surface utile en cm <sup>2</sup> : S	1 670 000	0,1	1,28	4,56
Nombre d'équations réaliser par seconde et par unité de surface $F=N/S$	3 e-9	0,9	398	43 900
Technologie	Tubes	Transistor MOS 10 $\mu$ m	Transistor MOS 250nm	Transistor MOS 14nm

Mais pourquoi une telle course à la miniaturisation et à la performance ? Partant d'une simple constatation la Loi de Moore s'est peu à peu transformée en un dogme pour les industriels de l'électronique.

En 1965 Gordon E. Moore, co-fondateur d'Intel, constate dans le magazine Electronics [MOO65] que, depuis 1959 et le développement du semi-conducteur, leur complexité (fréquence d'horloge, dimensions, nombre d'opérations par seconde) doublait chaque année à cout constant. Ce constat empirique prit le nom éponyme de « première loi de Moore ». En 1975 Gordon E. Moore modifie sa prédiction en disant que le nombre de transistors dans un microprocesseur sur une puce de silicium double tous les deux ans. La figure I.4 montre l'évolution du nombre de transistors par microprocesseur sur puce silicium au cours du temps, en parallèle la figure I.5 illustre la miniaturisation des transistors (largeur de grille) au cours du temps depuis les années 1970.



**FIG I.4 : EVOLUTION DU NOMBRE DE TRANSISTORS EMBARQUES DANS LES MICROPROCESSEURS INTEL MIS EN PRODUCTION DEPUIS 1971.**



**FIG I.5 : EVOLUTION DE LA TAILLE DES NŒUDS TECHNOLOGIQUES DES COMPOSANTS CMOS MIS EN PRODUCTION DEPUIS 1971. [DOE15]**

Avec la figure I.4 nous constatons clairement que le nombre de transistors a effectivement doublé tous les deux ans de 1971 jusqu'aux années 2000 mais que depuis le rythme a ralenti. Mais on ne peut pas seulement juger les composants électroniques par le nombre de transistors qu'un processeur embarque. Par exemple cela ne montre pas les performances globales des microprocesseurs car des avancées significatives ont été faites sur la rapidité des horloges et la taille des bus notamment permettant une évolution quasi constante du nombre d'opérations pouvant être traité en 1 seconde par les microprocesseurs. Les chiffres seuls cachent aussi des améliorations au niveau de la précision, de la fiabilité et de la consommation des microprocesseurs ce qui permet au marché des semi-conducteurs d'être toujours porteur d'innovations. La figure I.5 décrit bien l'évolution exponentielle de la taille des composants nous remarquons cependant un essoufflement de la réduction des tailles notamment due à la complexification des procédés de fabrication mais aussi à des difficultés de dissipation thermique des puces. On sait aussi que le nœud technologique 10nm initialement prévu pour 2015 puis 2016 ne sera sûrement en production qu'en 2017 retardant de fait les nœuds plus avancés comme le 7nm.

Tout cela permet d'introduire le fait que les recherches dans les domaines de l'électronique ont été très nombreuses et très performantes mais que l'on arrive, peut-être, aujourd'hui à l'aube d'un changement majeur. Les performances brutes comme les dimensions, la fréquence de fonctionnement, et la consommation électrique ne sont plus des challenges que pour une frange de plus en plus minoritaire des applications électroniques. La façon même d'imaginer les recherches change, on étudie d'avantage les applications et les besoins des consommateurs et des clients. On se pose la question de comment concevoir des composants innovants permettant de répondre aux nouveaux besoins ciblés. Les challenges modernes se concentrent autour de la conception de composants ayant des fonctions très hétérogènes pour des champs applicatifs très divers allant des serveurs aux capteurs et à l'électronique grand public en passant par le médical et les applications militaires. Il est donc devenu important de concevoir de nouveaux composants permettant de répondre à toute sorte d'applications mais aussi à différentes formes d'utilisations : utilisation nomade, utilisation embarquée, utilisation dans des environnements hostiles ou encore une utilisation basse consommation. Les performances brutes ne sont plus le centre d'intérêt unique on cherche plutôt à augmenter les performances globales pour une fonction donnée en mixant les technologies, les fonctions et les applications. On cherche aujourd'hui à introduire de l'hétérogénéité et non plus uniquement de la performance. Nous devons maintenant comprendre quels sont les nouveaux challenges de l'électroniques. C'est dans la partie suivante que nous allons donner différents enjeux de recherche liés à l'électronique et voir comment nous voulons y répondre.

## I.1.2. Le développement de l'électronique hétérogène, les nouveaux challenges de l'intégration 3D : application aux interconnexions et au capteurs

### I.1.2.1. L'intégration 3D au centre des attentions

Comme nous l'avons exposé les changements dans le marché de l'électronique précipités par une évolution des demandes mais aussi par la limitation technique de la réduction des dimensions des transistors ouvre la porte à ce que l'on appelle l'électronique hétérogène. Difficile de donner un seul exemple pour définir ce qu'est l'électronique hétérogène nous pouvons cependant dire qu'elle est composée de différents champs de recherche dont :

- L'intégration 3D, qui consiste à empiler des couches transistors ou des puces plutôt que de les construire dans le plan pour tirer avantage de la proximité de plusieurs fonctions ou de l'agencement spatial.

- L'intégration hétérogène qui vise à faire cohabiter dans une même architecture différentes fonctions et/ou de technologies. Il y a par exemple l'optoélectronique qui mêle optique et électronique, les bio-puces qui mêlent biologie et électronique ou encore les capteurs et les MEMS/NEMS qui mêlent des éléments de mécanique et d'électronique.
- L'utilisation de nouveaux matériaux comme le Graphène, le MOS2, les III-V et même les objets biologiques pour tirer avantage de leurs propriétés physico-chimiques intrinsèques parfois très éloignées des propriétés des matériaux classiques de l'électronique.

Tous ces champs de recherches constituent les recherches de type « More Than Moore » que l'on peut traduire comme « plus que Moore » et qui traduisent non pas une course à la miniaturisation mais une course à l'hétérogénéisation des fonctions au sein des puces électroniques. L'étude de la miniaturisation n'est cependant pas abandonnée, on parle alors de recherche de type « More Moore » (toujours plus de Moore) avec en ligne de mire les nœuds technologiques inférieurs à 10nm et qui s'adressera principalement au marché des composants logiques, aux serveurs et à certaines mémoires. En avril 2014 la refonte des thématiques de « l'International technology Roadmap for Semiconductors » (ITRS), consortium d'expert de la microélectronique, met clairement à jour ce changement de paradigme [GAR14]. La réorganisation permet de classer tous les sujets de recherche ciblés en 7 thèmes parmi lesquelles on voit clairement apparaître un thème « More Moore » pour continuer la miniaturisation, le gain de performance et deux thèmes orientés : diversification avec « Heterogeneous components » et « Beyond CMOS ». On remarque aussi que les sessions des conférences majeures de l'électronique font de plus en plus échos aux sujets de recherches que sont, les nouveaux matériaux, l'intégration 3D mais aussi la photonique et les MEMS.

Les deux orientations de recherche « More Moore » et « More than Moore » ne doivent pas être mises en compétition. D'un point de vue purement scientifique, il existe des applications et des intérêts dans les deux types de recherches. La figure I.6 représente les différents domaines de recherche actuels selon leur besoin en miniaturisation ou en diversification. Un travail quant à la miniaturisation est à faire pour les serveurs nouvelles génération ayant besoin d'une puissance de calcul et une rapidité de plus en plus importante ce qui nécessite des nœuds technologiques de plus en plus fins. D'un autre côté les MEMS fonctionnent très bien avec des nœuds technologiques plus grands mais nécessite l'utilisation de fonctions diverses au sein d'une même puce. Ils ont donc besoin que l'on travaille sur la diversification des fonctions et des dimensions des technologies.

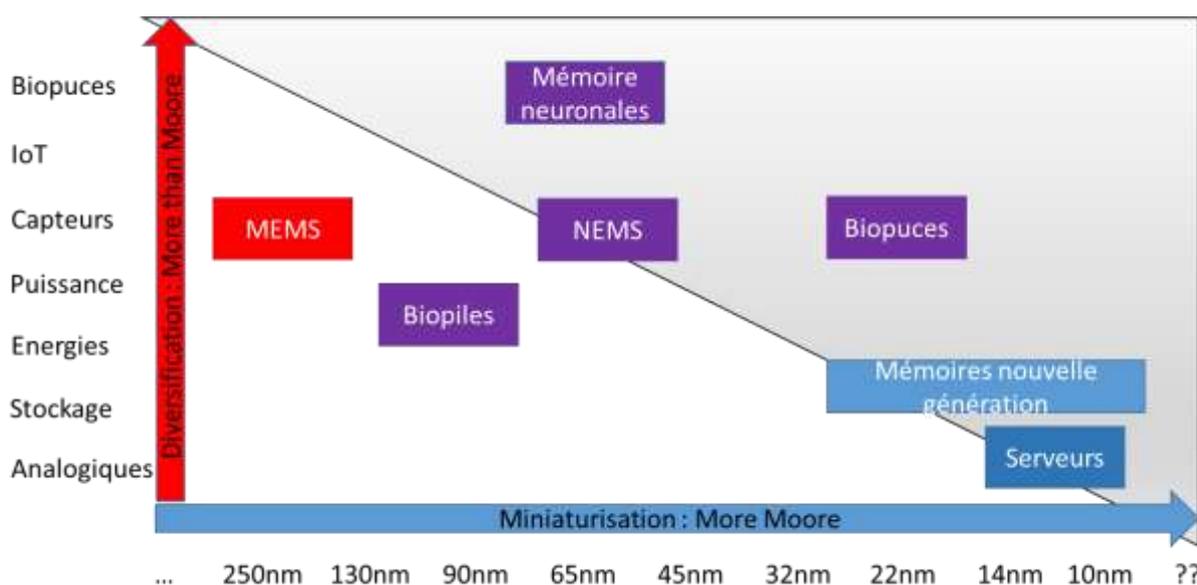


Figure I.6 L'utilisation de la 3D pourrait permettre de résoudre à la fois les challenges en termes de diversification et de miniaturisation

Et la fabrication en 3D dans tout cela ? Les technologies d'intégration 3D, grâce à l'empilement de couches de matériaux ou de puces qu'elles permettent, apparaissent comme des solutions pour résoudre à la fois les défis de la miniaturisation, en augmentant le nombre de transistors à surface équivalente, mais aussi les défis de la diversification en regroupant des fonctions hétérogènes au sein d'un même système. C'est pour cela que l'intégration 3D cristallise, aujourd'hui, beaucoup de challenges de l'électronique. On peut constater cette évolution en regardant l'évolution du nombre de publications contenant le terme « intégration 3D » depuis 1995 présenté sur la figure I.7.



**Figure I.7 nombre de publications intégrant le terme « integration 3D » depuis 1995 (référencement par scopus)**

Il est difficile de lister tous les challenges de recherche liés à l'intégration 3D, on peut néanmoins en citer quelques-uns, répartis en deux catégories. Tout d'abord il y a les challenges globaux auxquels il faut trouver une solution technologique ou technique, nous pouvons citer :

- Etudier, caractériser et utiliser de nouveaux matériaux
- Développer une nouvelle gamme d'interconnexions pour une utilisation dans les architectures 3D
- Développer des techniques d'intégration de type 3D monolithique, par collage ou par report
- Augmenter le nombre de transistors à encombrement fixe (miniaturisation ou 3D)
- Développer de nouvelles techniques de caractérisation pour les objets en 3D
- Développer de nouvelles architectures prenant en compte les spécificités de circuit en 3D (délais, horloges, alimentations, fonctions hétérogènes, nouvelles applications)
- Concevoir de nouveaux types de packaging pour les puces 3D

Il existe aussi des challenges liés aux performances, nous pouvons citer :

- Améliorer l'utilisation de matériaux hétérogènes au sein d'un même dispositif
- Augmenter de la précision du collage plaque à plaque, puce à plaque et puce à puce
- Limiter l'échauffement des puces 3D et augmenter leur diffusion thermique
- Améliorer la tenue mécanique des puces 3D et notamment les puces collées
- Diminuer la consommation électrique des puces

Maintenant que le décor mondial est planté et que les principaux challenges de l'électronique hétérogène ont été évoqués il faut définir avec plus de précision sur quoi portent nos recherches. Nous cherchons via nos travaux à faire avancer deux champs applicatifs : les interconnexions et les capteurs. Pour les interconnexions les buts principaux sont de fabriquer des fils nanométriques avec des facteurs de formes de plus en plus élevés et d'avoir une fiabilité à toute épreuve. Ceci pose d'énormes problèmes techniques de fabrication lorsque les dimensions sont très agressives. Pour les capteurs le but principal est de créer des objets permettant de capter/mesurer toutes formes d'informations physiques ou de détecter/mesurer la quantité d'une espèce et d'être le plus précis possible. Pour faire avancer ces deux champs applicatifs nous nous sommes posé la question du gain que pourrait avoir l'utilisation de nouveaux matériaux. Avant de détailler nos arguments en faveur des nouveaux matériaux regardons plus en détails les challenges liés aux interconnexions et aux capteurs.

### I.1.2.2. Les enjeux liés aux interconnexions

Les interconnexions sont, par définition, toutes les connexions électriques entre les différentes parties constituant une puce. Ces interconnexions permettent de distribuer les alimentations électriques, les signaux d'entrées et de sorties des composants, mais aussi de faire transiter les signaux d'horloge et les signaux internes à la puce. Selon la proximité de connexion entre deux entités, les caractéristiques physiques et fonctionnelles des interconnexions sont différentes. On classe donc les interconnexions en plusieurs catégories :

- Les interconnexions globales : connexions entre les puces et l'extérieur. On retrouve dans cette catégorie les broches des boîtiers mais aussi les fils de soudure appelés « wire bond ». Ces interconnexions ont des dimensions pouvant atteindre plusieurs centimètres de longueur et plusieurs centaines de micromètres de diamètre. Elles sont souvent en Cu, en Al ou en Au.
- Les interconnexions intermédiaires : entre les wafers/puces ou entre les différentes parties des puces. On y trouve les « bumps », les « pillars » et « balls » mais aussi les structures de type TSV pour « through silicon via » qui sont des connexions verticales dans une puce. La figure I.8 montre des exemples de TSV.
- Les interconnexions proches ou locales : à l'intérieure d'une puce. On classe dans cette catégorie les TSV dont les dimensions peuvent être très agressives avec des rapports de forme grand. On parle dans ce cas de structure faisant 5 $\mu$ m de large et 100 $\mu$ m de long jusqu'à des structures faisant une centaine de micromètre de large. On utilise souvent des multicouches de métaux à base de Ti, TiTiN, AlSi, WSi, Cu.

La figure I.8 montre qu'il existe différents types d'interconnexions, du fil métallique aux TSV.

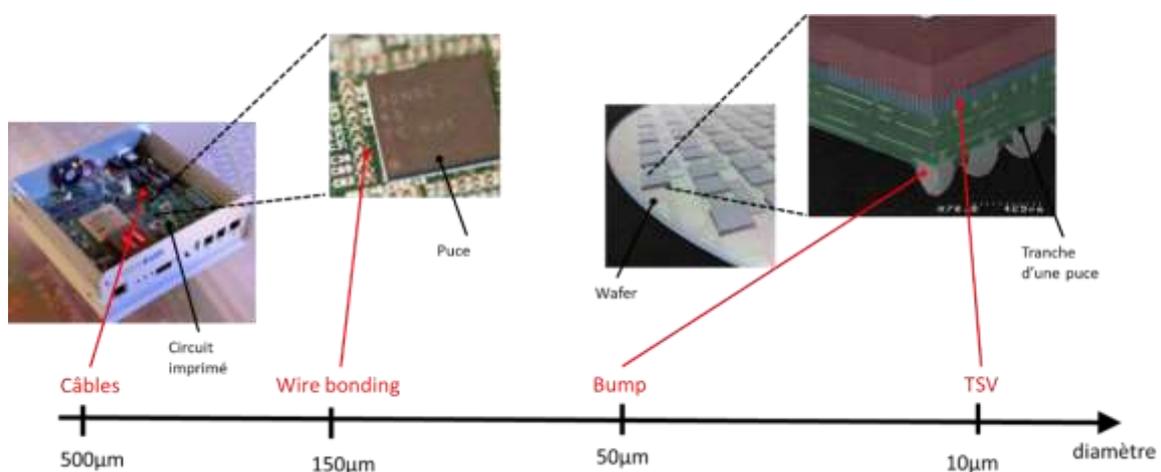


Figure I.8. Représentation des différents niveaux d'interconnexions [VIV11]

Les performances souhaitées pour chacun des types d'interconnexions sont de plus en plus exigeantes avec (i) la réduction des dimensions des composants électroniques induite par la recherche de performances et (ii) l'utilisation de l'intégration 3D pour la conception de puce. Ceci implique des challenges technologiques importants que l'on peut classer deux catégories. D'un côté les challenges liés à la réalisation technique des interconnexions : la réduction des dimensions des structures (bumps, pillars, TSV), la diminution du pitch (espace entre 2 motifs) et l'utilisation de nouveaux matériaux. Et d'un autre côté les challenges liés aux performances électrique comme : la réduction du délai, la diminution du bruit, l'augmentation de la bande passante et l'augmentation de la dissipation thermique.

Maintenant que les challenges liés à la fabrication d'interconnexions sont exposés, penchons-nous sur le cas des capteurs.

### I.1.2.3. Les enjeux liés aux capteurs

Pour la fabrication de nouveaux capteurs les challenges adressent plusieurs points distincts. En premier lieu la réduction des dimensions et la consommation électrique des outils permettant la détection ou la mesure. Le but étant de pouvoir à terme réaliser des mesures avec des appareils nomades et/ou autonomes. Ensuite l'augmentation du facteur de mérite par rapport à l'état de l'art en jouant sur l'amélioration des performances, comme la sensibilité, la résolution, la précision, la gamme de mesure ou encore la linéarité. Une application visée peut être de diminuer le seuil de détection de la concentration de gaz dangereux. Ensuite il faut travailler à la diminution de la complexité d'utilisation et du besoin de savoir-faire technique nécessaire pour obtenir une information utile à l'aide d'un capteur. On peut par exemple parler des autotests pour les infections ou le contrôle de glycémie. Il faut aussi concevoir des capteurs permettant la mesure de nouvelles grandeurs. On peut par exemple parler de mesurer la présence d'enzymes ou de bactéries dans un échantillon de sang. Et enfin il faut développer la complexité des capteurs pour passer de transducteurs simples à des capteurs intégrant de la logique se rapprochant le plus possible d'un instrument de mesure autonome, communiquant et intelligent.

Actuellement une application capteur focalise beaucoup d'attentions. Le séquençage de l'ADN. Cela consiste en la détermination de la séquence d'acides aminés constituant de ce dit ADN ou morceau d'ADN (on parle de codon d'ADN). En 1977, Dr F. Sanger et son équipe décode le premier génome complet [SAN77]. Depuis les méthodes ont évoluées et se sont perfectionnées mais les techniques de séquençage restent longues, couteuses et nécessitent l'intervention de personnel qualifié. Les industriels cherchent donc à développer un dispositif moins chronophage et moins couteux en ressources humaines et financières permettant de séquencer un codon d'ADN. L'entreprise leader mondial du secteur, Illumina, utilise pour réaliser un séquençage une technique en trois étapes. La première étape consiste en la multiplication en grande quantité du codon à séquencer. Ensuite ces codons sont greffés sur des sondes organisées en matrice possédant un nombre de zones de greffage important. Ensuite une succession de solutions contenant une des quatre bases formant l'ADN, associée à un marqueur fluorescent sont mis en contact avec les codons et une image révélant la couleur est prise. En réalisant une répétition de photo on peut identifier les bases qui s'accrochent de manière fiable et ainsi reconstruire le codon à séquencer par complémentarité.

Les chercheurs s'intéressent, aujourd'hui, à remplacer les techniques de détection optique par des techniques de détection électronique. Pour cela certains utilisent des structures à base de nanofils de silicium ou à base de nanotube de carbone pour lire en temps réel le raccordement de chaque base de l'ADN à son brin complémentaire et effectuer ainsi un séquençage rapide et fiable. A l'heure actuelle aucun dispositif de ce style n'est encore commercialisé à grande échelle.

En plus du séquençage de l'ADN nous observons un nombre croissant de recherches liées à la fabrication de biocapteurs notamment avec l'essor de cette thématique dans les conférences.

Une fois ce constat fait sur les besoins en capteurs et biocapteurs et au travers des différentes études menées au CEA et à travers le monde nous nous sommes posé la question de l'utilisation d'objets biologiques au sein du dispositif électronique. Peut-on répondre aux challenges de miniaturisation des interconnexions et de diversification des capteurs à l'aide de matériaux biologiques. Il peut paraître contre intuitif de vouloir utiliser des matériaux que l'on ne connaît pas bien. Pourtant le changement de matériaux a permis beaucoup d'innovation dans l'électronique. Deux exemples permettent de constater la pertinence de l'utilisation de nouveaux matériaux. Le premier, le plus amont, est le Graphene sous toutes ses formes. Le second, plus présent en salle blanche, est le Nitrure de Gallium (GaN).

Une fois l'idée de l'utilisation d'objets biologique dans des puces électroniques lancée il faut étudier sa faisabilité, son intérêt et sa pertinence. Quel serait l'apport de l'utilisation d'objets biologiques en substitution d'autres matériaux « classiques » dans des puces électroniques ? Comment peut-on interfacer un objet biologique et un circuit CMOS ? Les parties suivantes permettent de répondre à ces questionnements.

## 1.2. Les objets biologiques peuvent-ils être des solutions alternatives intéressantes pour répondre aux problèmes actuels ?

### 1.2.1. Quels sont les avantages de la co-intégration d'un objet biologique et d'un objet silicium ?

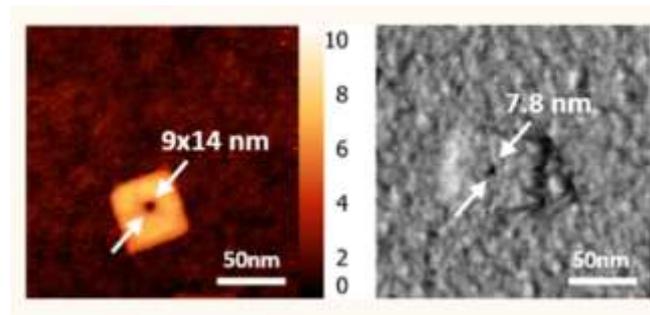
Pourquoi et comment utiliser un objet biologique dans un dispositif électronique ? Il est difficile de répondre simplement à cette question tant les domaines d'applications et les enjeux de chacun sont variés. On peut cependant s'accorder sur le fait que les matériaux biologiques, à l'instar des matériaux III-V et du graphène, peuvent apporter à l'électronique toute une palette de propriétés encore peu utilisées comme certaines sensibilités entre molécule cible et molécule d'intérêt dans le domaine des capteurs ou des propriétés d'auto assemblage innovantes.

L'utilisation de nouveaux matériaux pourrait aussi permettre de développer des techniques nouvelles permettant par exemple (i) une nouvelle manière de réaliser le séquençage ADN à l'aide de protéine associée à un nanofil de silicium sensible au greffage de chaque base en temps réel (voir chapitre III et IV), (ii) la conception de nouveaux dispositifs de test du virus Ebola développé par Bioaster et Fujifilm grâce à l'utilisation d'anticorps spécifiques [BIO15] ou (iii) une réduction des déchets de l'électronique par l'utilisation de substrats biodégradables [ALI5]. Dans tous les cas l'utilisation d'objets biologiques permet de penser les dispositifs électroniques d'une nouvelle manière mais cela pourrait aussi permettre d'augmenter les performances de structures déjà existantes en utilisant les propriétés intrinsèques des objets biologiques.

Comme les exemples d'applications précédentes le prouve les objets biologiques sont déjà utilisés dans certains domaines de l'électronique. Dans d'autres domaines les objets biologiques sont encore à l'étude. On peut donc dire que selon le type d'application visé et la maturité des recherches liées à l'utilisation d'objets biologique est différente. Nous allons faire un état de l'art succinct de l'exploitation d'objets biologiques en microélectronique.

Dans le domaine des techniques de fabrication de dispositifs électroniques on peut distinguer plusieurs intérêts aux objets biologiques. (i) les propriétés d'auto assemblage de certains objets biologiques permettent de créer des masques de lithographie comme avec les origamis d'ADN [DIA16] ou encore avec les protéines de *Deinococcus radiodurans* pour créer un masque utile

d'électrodéposition [ALL05]. On peut utiliser des origamis d'ADN pour concevoir par génie génétique des structures nanométriques ayant des formes spécifiques choisies. Un résultat de ce type de masque à ADN est la réalisation de formes géométriques de base comme le montre la figure I.9 tirée des travaux récents d'un laboratoire du Leti [DIA16]. L'auto assemblage permet donc de produire des motifs de lithographie de quelques nanomètres, en deçà des limites de la lithographie EUV [FEN13, DIA16]. (ii) les propriétés de dissolution particulières des objets biologiques peuvent être utilisées comme couche sacrificielle [LIN05] et (iii) les propriétés physiques des objets biologiques peuvent être utiles pour leur utilisation comme substrat comme par exemple avec de la cellulose [ALI15] ou la cellulose avec laquelle l'équipe de Jung fabrique des dispositifs biodégradables [JUN15].



**Figure I.9 Origami d'ADN présentant des images AFM d'un carré percé en son centre de 50nm [DIA16].**

Dans un tout autre domaine, celui de l'énergie qui devient un enjeu majeur, beaucoup de recherches sont menées pour concevoir des biopiles en tirant avantages des réactions biologiques ou chimiques à base d'objets biologiques. On peut citer les biopiles enzymatiques à base d'alcool ou de sucre ou encore les biopiles microbiennes [GAL13, TIN13, LEP12]. Les biopiles microbiennes sont constituées d'une anode et d'une cathode comme une pile à combustible. L'anode est naturellement recouverte par une pellicule de bactéries. Ces bactéries dégradent des molécules organiques de nature diverses en réalisant une réaction d'oxydoréduction. Cette réaction génère la production d'électrons qui alimentent la pile. Un des gros avantages de ce type de pile est le fait qu'elle peut être alimentée par les déchets organiques des stations d'épuration, les déchets domestiques (comme un composte) ou encore des déchets agricoles. Des recherches sur l'utilisation d'enzymes ont permis de développer des dispositifs dans lesquels elles sont utilisées pour produire du courant. En effet Dr Cosnier explique que les enzymes servent de catalyseurs à la réaction naturelle de dégradation du glucose par l'oxygène pour créer de l'énergie [COS14, ZEB12]. Cette application ouvre de nombreuses portes vers l'utilisation de biopile dans l'organisme humain ou animal. Les figures I.10 montrent une photographie d'une biopile microbienne développée par S. Cosnier et un schéma de principe d'une pile microbienne [KER14].



Figure I.10A Photographie d'une biopile au glucose implantable dans le corps humain [KER14]

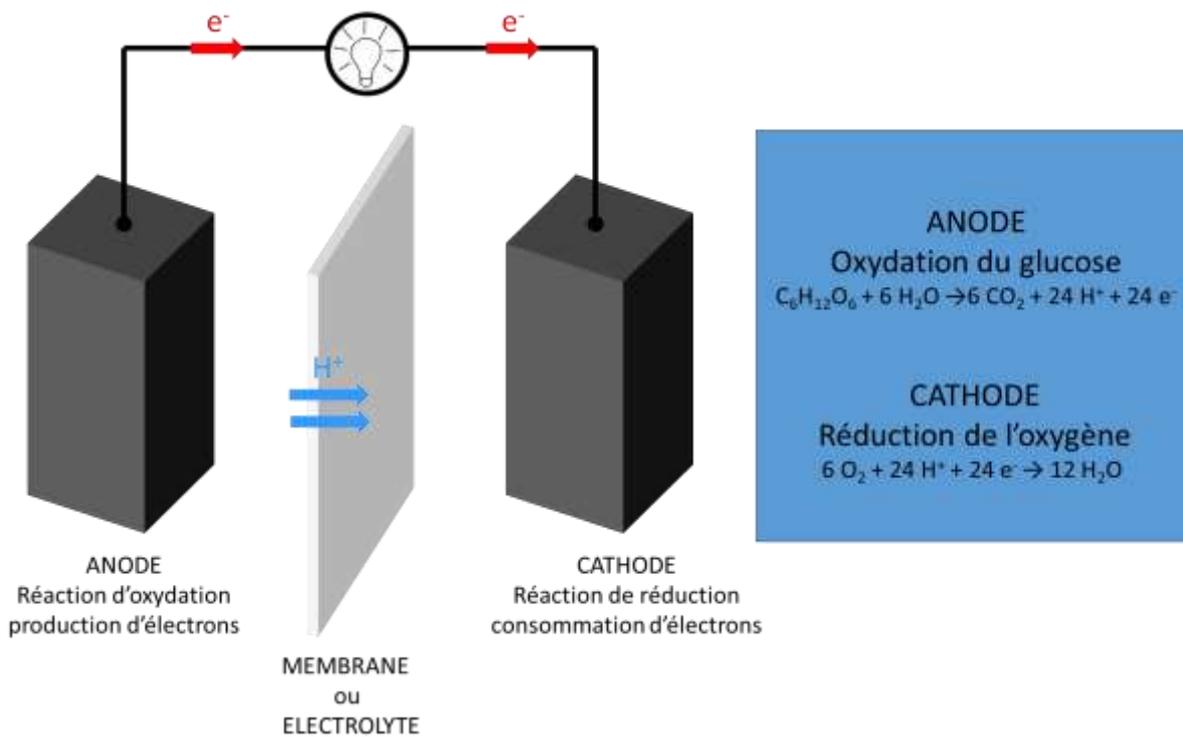
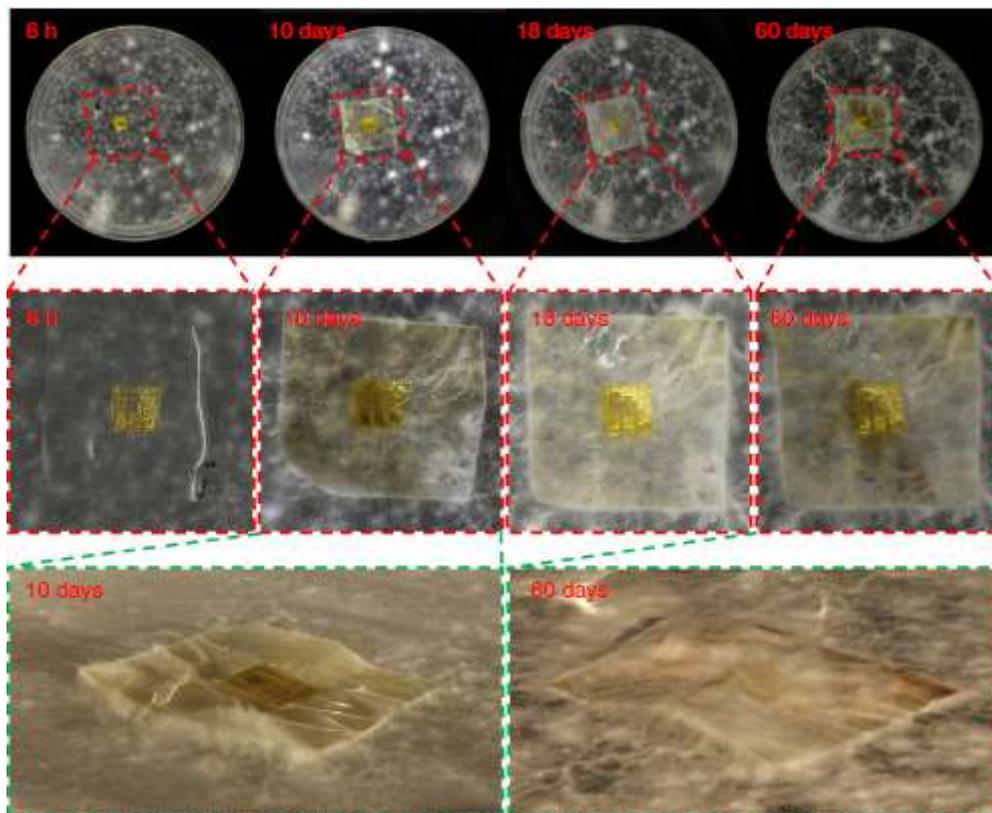


Figure I.10B Schéma de fonctionnement d'une biopile microbienne et équation d'oxydoréduction mise en jeu dans le cas de l'utilisation du glucose comme matière organique

Un autre domaine dans lequel les objets biologiques ont de l'avenir est la gestion des déchets. Les objets biologiques peuvent grâce à leurs propriétés de biodégradabilité aider à solutionner ce problème grandissant de l'électronique. En effet les consommateurs changent d'appareils électroniques de plus en plus rapidement et le nombre de composants électroniques vendus est de plus en plus important. Ces deux facteurs conjugués font exploser la quantité de déchets (i) issus des

procédés de fabrication et (ii) issus de l'obsolescence des appareils électroniques. Pour diminuer la quantité de déchets, plusieurs équipes travaillent à la fabrication de substrats biologiques biodégradables. Cela permettrait de pouvoir plus facilement dégrader les déchets issus de la fabrication des composants et appareils obsolètes. Dr Jung et al. de l'université de Wisconsin ont publié en 2015 un article montrant comment il ont fabriqué des portes logiques sur un substrat en cellulose [JUN15]. Dans leur article Jung et al. montrent que leurs portes logiques imprimées sur nanofibres de cellulose fonctionnent bien puis montre des photos de leurs dispositifs après plusieurs jours de décomposition. La figure I.11 montre des images tirées de leur article sur lesquelles nous pouvons constater que le substrat organique a quasi disparu au bout de 60 jours. En comparaison le plastique des sacs est dégradé en environ 400 ans.



**Figure I.11 Photographies des portes logiques imprimées sur nanofibres de cellulose à différents stades de décompositions [JUN15].**

Dans le domaine des capteurs c'est la spécificité des interactions entre l'objet biologique servant à la capture développée et la molécule cible ainsi que les interactions entre l'objet biologique et le dispositif de lecture qui seront intéressantes. Comme par exemple avec (i) l'utilisation d'anticorps pour détecter des agents pathogènes comme la salmonelle responsable de la fièvre jaune [PAR00], ou encore (ii) l'utilisation d'enzymes sur des transducteurs pour détecter des protéines spécifiques [LEE09]. L'utilisation des objets biologiques pour la conception de capteurs sera détaillée dans la partie I.2.3.

Concernant le domaine des interconnexions les objets biologiques peuvent servir (i) de squelette à la fabrication de nanofils comme c'est le cas de l'ADN [BRU15] et de certaines protéines comme l'Actin métallisée par des molécules d'or [GAL13] et (ii) de nanofils conducteurs comme avec les nanofils à base de fibres amyloïdes [ALT15]. L'utilisation des objets biologiques pour la conception d'interconnexions sera détaillé dans la partie suivante.

Les exemples montrent que les matériaux biologiques ont un fort potentiel pour être utilisés dans des dispositifs électroniques car ils permettent par leurs propriétés intrinsèques de remplacer ou surpasser des matériaux non biologiques. A travers ces exemples nous avons constaté que les objets biologiques peuvent être utilisés de manière indirecte pour la conception, la réalisation, la fabrication ou le fonctionnement d'un dispositif électronique soit au contraire de manière directe lorsque l'élément biologique est actif dans le dispositif. Les objets biologiques possèdent de vrais arguments en tant que nouveaux matériaux de l'électronique.

Autre avantage, les matériaux biologiques ont par nature des dimensions micrométriques voir nanométriques. La figure I.12 montre sur une échelle de dimensions les différents objets biologiques. Ces dimensions réduites sont un vrai atout pour les applications nécessitant des interconnexions à fort facteur de forme. L'ADN par exemple qui peut être métallisé pour obtenir des nanofils conducteurs fait seulement 2nm de diamètre pour des longueurs allant jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres [BRU15].

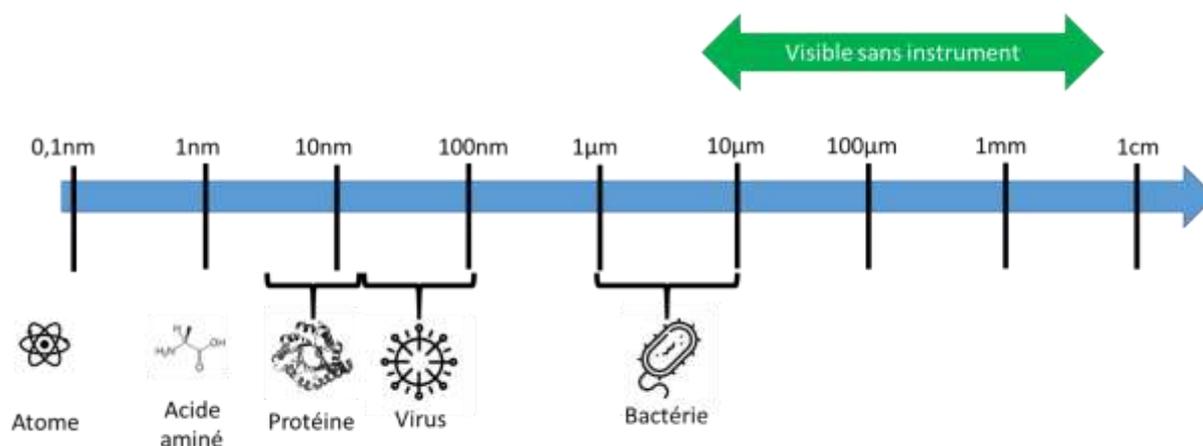


Figure I.12 Dimensions de différents objets biologiques.

Le dernier argument est le fait que les matériaux biologiques comme les protéines peuvent être synthétisables et modifiables à façon (les chapitres 2 et 3 contiennent le détail de la fabrication de dispositif électronique et de nanofils biologiques afin de comparer les deux méthodes). Certaines protéines par exemple peuvent être modifiées par génie génétique pour réaliser des fonctions différentes ou même pour modifier leur aspect et leur fonctionnement c'est ce qu'on appelle les protéines chimères\* ou protéines de fusion\*. La technique de fabrication de protéines dites chimères permettant depuis le XXe siècle de concevoir des objets aux propriétés complètement diverses. Cette technique est utilisée pour fabriquer des protéines luminescentes à partir d'une protéine de capture et d'un tag fluorescent permettant la détection d'agents pathogènes [LEU12]. Des exemples et des compléments sur les protéines de fusion seront donnés dans le chapitre 2.

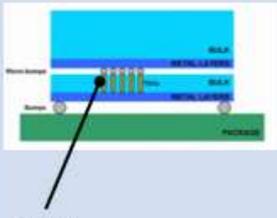
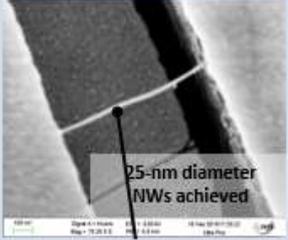
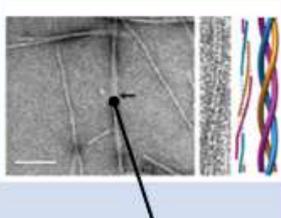
Il existe donc plusieurs types d'objets biologiques pouvant être utilisés dans la microélectronique pour profiter de propriétés différentes de celles des matériaux usuels en salle blanche. Il reste néanmoins à savoir comment peut être réalisé l'interfaçage entre un objet en silicium et un objet biologique en fonction des applications visées et des résultats attendus. Comme nous l'avons déjà explicité nos études portent sur la conception d'un nouveau type d'interconnexions et sur le développement de nouveaux capteurs. Nous allons maintenant expliquer plus en détails comment les objets biologiques peuvent nous aider dans ces deux domaines applicatifs.

## I.2.2. Des interconnexions à base d'objets biologiques

Pour répondre à nos besoins nous voulons interconnecter deux puces de silicium entre elles ou réaliser des interconnexions à l'intérieur même d'une puce. Pour mieux appréhender les besoins en interconnexions nous prendrons exemple sur celles présentes dans le module 3DNOC dans la figure I.11. Le module 3DNOC est un véhicule test permettant de démontrer un empilement de circuits asynchrones. Pour ce véhicule test intégrant une technologie avec le nœud 28nm (standard des puces actuelles) nous cherchons à obtenir des interconnexions locales verticales le moins résistives possible et ayant des dimensions très agressives, de l'ordre de quelques micromètres de diamètre et pouvant atteindre plusieurs dizaines de micromètres de longueur.

Pour les applications futures, les nœuds technologiques en dessous de 10nm et les puces en 3D, les interconnexions devront poursuivre leur diminution d'échelle. On peut estimer qu'elles devront avoir un diamètre inférieur à  $1\mu\text{m}$  et une longueur de quelques dizaines de micromètres avec un pas de répétition micrométrique. Or ce grand facteur de forme est difficilement réalisable même par les techniques de microélectronique les plus récentes. Nous pouvons le constater avec les énormes contraintes liées à la fabrication de transistors isolés dont la largeur de grille est inférieure à 10nm et la longueur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres [BAR12]. Des techniques complexes de dépôts, de lithographie et de gravure devront encore être développées pour passer d'un dispositif isolé dans un démonstrateur à la production de ces mêmes motifs répétées de proches en proches et en masse (augmentation du rendement) avec des empilements de plus en plus complexes

D'un autre côté, un tel facteur de forme n'apparaît pas comme particulièrement exotique pour les organismes vivants. Le brin d'ADN le plus long chez l'homme est composé d'environ 220 millions de paires de bases espacées de 0,33nm. Ce qui représente une longueur totale de plus de 7cm alors que le diamètre de la double hélice est mesuré entre 2nm et 3nm. Bien entendu, d'ordinaire l'ADN n'est pas rectiligne mais plutôt en forme de pelote dense dans laquelle les brins sont enchevêtrés mais il a l'avantage d'être un matériau très facilement accessible et synthétisable. A l'état naturel l'ADN est un isolant électrique. Il faut donc le rendre conducteur pour certaines applications de la microélectronique. Une des voies connues est la métallisation, on obtient en fin de fabrication des nanofils de 25nm de diamètre pour  $1\mu\text{m}$  de longueur avec une résistance inférieure à  $1\text{k}\Omega$  [BRU15]. On peut aussi parler des protéines qui malgré leurs conformations parfois très complexes possèdent des dimensions pouvant très facilement atteindre quelques microns de long pour quelques nanomètres de diamètre comme c'est le cas pour la fibre amyloïde que l'on présentera plus en détails dans la prochaine partie. La figure I.13 montre en parallèle une interconnexion utilisée dans les derniers appareils électronique (nœud 28nm), un brin d'ADN métallisé, une fibre conductrice à base de protéine et une représentation des interconnexions pour les nœuds technologiques en dessous de 10nm.

TSV 3DNOC	ADN métallisé	Fibre protéine Het	TSV nœud<10nm
 <p>TSV [VIV11]</p>	 <p>25-nm diameter NWs achieved</p> <p>ADN métallisé [BRU16]</p>	 <p>Fibre biologique [ALT15]</p>	<p>projection (image non a l'échelle)</p>  <p>[VIT15]</p>
<p>Ø=10μm L=500μm AR=50</p>	<p>Ø=25nm L=1μm AR=40</p>	<p>Ø=10nm L=10μm AR=1000</p>	<p>Ø=1μm L=50μm AR=50</p>

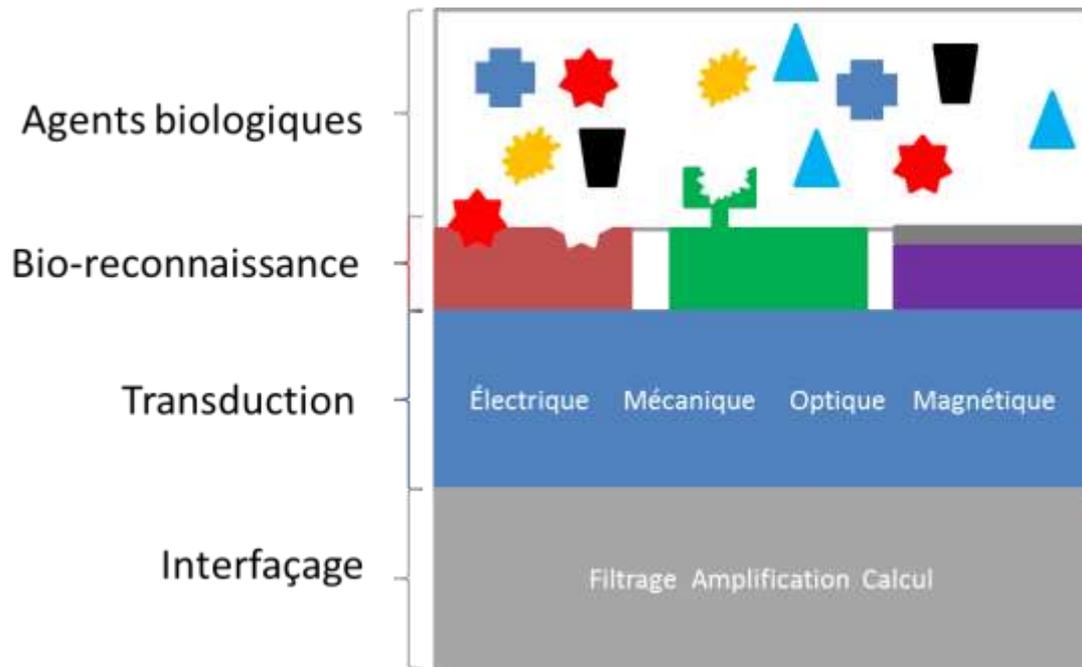
**FIGURE I.13. COMPARAISON D'UNE INTERCONNEXION UTILISEE POUR LE NŒUD 28NM, D'UN BRIN D'ADN METALLISE, D'UNE FIBRE CONDUCTRICE A BASE DE PROTEINE ET D'UNE REPRESENTATION DES INTERCONNEXIONS POUR LES NŒUDS TECHNOLOGIQUES EN DESSOUS DE 10NM [VIV11, BRU15, ALT15, VIT15].**

Comme on peut le voir sur la figure I.13 les futurs nœuds technologiques vont apporter des nouveaux challenges en termes de réduction des dimensions. Les objets biologiques pourraient répondre à ces challenges grâce à leurs caractéristiques morphologiques et à leurs caractéristiques intrinsèques. Mais qu'en est-il pour les capteurs ? Nous allons en discuter dans la prochaine partie.

### I.2.3. Des capteurs utilisant des objets biologiques

La seconde application qui nous intéresse plus particulièrement est la conception de biocapteurs c'est-à-dire de capteurs utilisant des éléments biologiques soit pour (i) détecter un événement physique ou biologique soit pour (ii) quantifier un/des éléments prédéterminés. Pour bien comprendre comment nous pouvons utiliser des objets biologiques pour concevoir des biocapteurs il faut avant tout chose définir ce qu'est un capteur et comment il est composé.

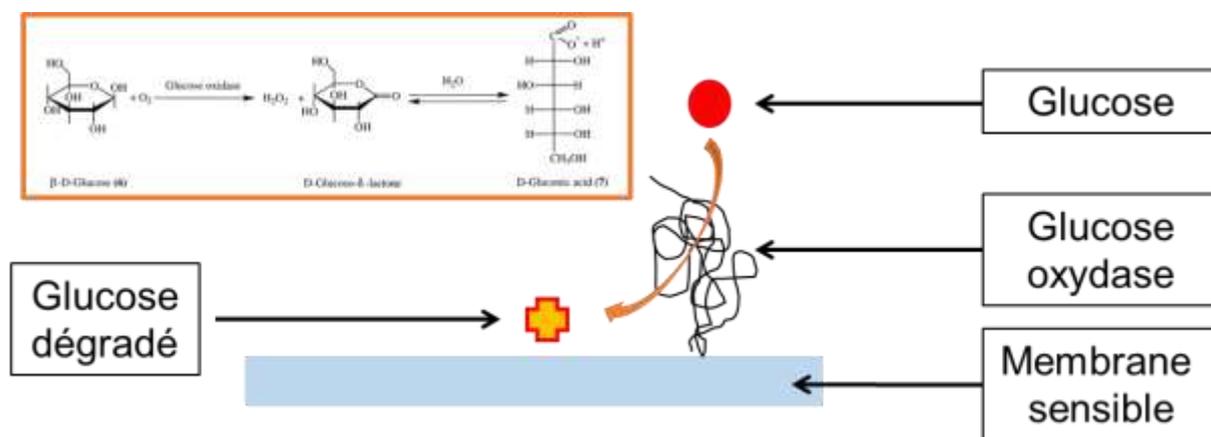
Par définition un capteur traduit un évènement d'intérêt ou une grandeur physique en un signal utile (optique, électrique, mesurable) afin qu'il soit utilisable par un opérateur. Un capteur comme le montre la figure I.14 est composée d'un élément sensible et d'un transducteur. Le transducteur servant à traduire l'information issue de l'élément sensible en signal électrique, optique...



**FIGURE I.14 SCHEMA GENERAL D'UN BIOCAPTEUR. UN BIOCAPTEUR PEUT ETRE MODELISE PAR L'ASSEMBLAGE DE TROIS BLOCS. UN BLOC DE BIO-RECONNAISSANCE (DETECTION) FONCTIONNALISE PAR DES ANTIGENES/ANTICORPS. UN BLOC DE TRANSDUCTION DE DIFFERENTE NATURE ET UNE INTERFACE PERMETTANT UN TRAITEMENT DU SIGNAL A L'AIDE D'UN CIRCUIT CMOS.**

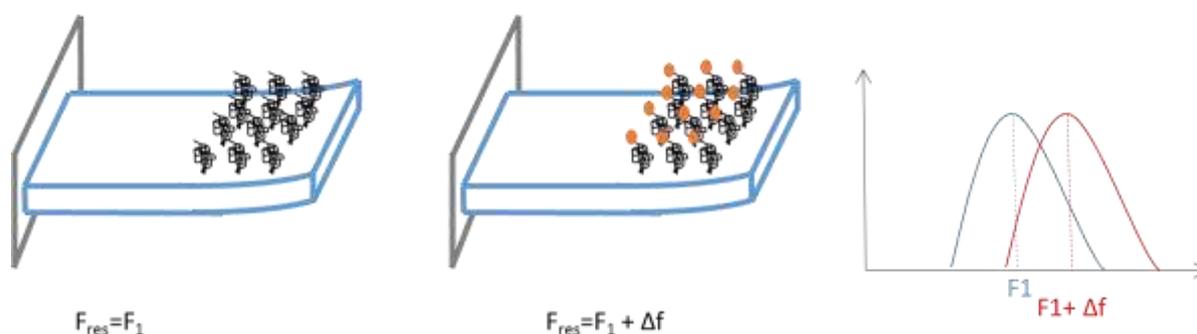
Les biocapteurs tirent leurs avantages des propriétés intrinsèques des objets biologiques qu'ils embarquent. Ces objets étant de nature très différente, allant des enzymes aux microorganismes de type champignon en passant par les anticorps, ils permettent de concevoir des dispositifs utiles dans des domaines très divers. Comme le biomédical avec des détecteurs d'agents pathogènes, l'environnement pour la détection et la mesure des composés de l'air ou de l'eau, l'agroalimentaire avec la détection de la bactérie E Coli par exemple ou encore et la sécurité via la détection rapide de virus ou de molécules présent dans les explosifs. Il faut distinguer deux types de biocapteurs différents en fonction du type d'hybridation électronique/biologique mise en œuvre. Dans le cas le plus commun, l'objet biologique sert d'élément sensible on y adjoint un transducteur comme c'est le cas pour les nanofils de silicium fonctionnalisés avec une enzyme. On parle alors d'interfaçage simple. C'est le cas des études menées sur la détection de protéines, de molécules, d'acide nucléiques et de virus [PAT05]. De de plus rare car on utilise les propriétés de l'objet biologique pour servir d'élément sensible et de transducteur. On parle alors de substitution d'un élément électronique par un élément biologique. C'est notamment le cas de certaines protéines comme la fibre amyloïde dont les propriétés de conduction change en fonction de l'humidité [ALT15]. Le cas de la fibre amyloïde comme capteur sera étudié dans les chapitres suivants. Il existe beaucoup d'études utilisant les objets biologiques afin de concevoir des capteurs ou des détecteurs en utilisant des architectures très différentes, allant du nanofil fonctionnalisé aux poutres oscillantes en passant les membranes sensibles. A travers les quelques exemples suivants nous voulons montrer c'est que les matériaux biologiques par leurs propriétés intrinsèques pourraient répondre à certaines problématiques liées à la conception de capteurs. La maturité des dispositifs utilisant des objets biologiques n'est pas aussi avancée que celle des dispositifs entièrement conçus avec des matériaux standards. Nos recherches ont pour but d'élever la maturité de nos connaissances de l'utilisation des objets biologiques.

L'ISFETS (Ion Sensitive Field Effect Transistor), est une structure à base de nanofil de silicium dans laquelle la quantité de charges présentes dans l'électrolyte influence le courant circulant dans les nanofils. Le fonctionnement détaillé de ce type de structure est traité dans le chapitre 3 du manuscrit. De ce type de structure découle toute une gamme de BIOFET (BIOlogical Field Effect Transistor). Cette classe de dispositifs peut être subdivisée en trois groupes : les EnFET (Enzymatic Field Effect Transistor), les ImmunoFET (Immunologic Field Effect Transistor) et les GenFET (Genetic Field Effect Transistor) [BER70, BER72, BER03]. La figure I.13 montre une représentation d'un dispositif de type ENFET que l'on peut utiliser pour la détection du glucose ainsi que l'équation du processus de décomposition mis en jeu. Ce type de dispositif est par exemple utilisé pour détecter le glucose par oxydation à l'aide du glucose oxydase comme dans les études de Kharitonov et al. [KHA00]. Les structures de type ISFETs ou nanofils fonctionnalisés peuvent aussi utiliser d'autres objets biologiques pour la détection on peut citer par exemple les structures à base d'acides nucléiques comme l'ADN et l'ARN, les structures à base d'acides aminés comme les peptides ou les protéines [PAT05].



**Fig I.13 Schéma du fonctionnement du dispositif de détection de type EnFET. Une membrane sensible détecte les charges résiduelles de la dégradation du glucose par la protéine de glucose oxydase [KHA00].**

D'autres éléments biologiques comme les anticorps peuvent être utilisés pour la fabrication de biocapteurs. L'équipe de Campbell et al. a développé en 2007 une structure de détection d'*Escherichia Coli* O157:H7 via l'utilisation d'anticorps greffés sur des poutres à oscillation piézoélectrique millimétrique [CAM07]. Les poutres sur lesquelles sont greffés les anticorps spécifiques ont une fréquence de résonance à vide connue. En présence de l'agent pathogène l'anticorps « l'attrape » ce qui modifie légèrement la fréquence de vibration des poutres. Les chercheurs ont ainsi réussi à détecter la présence de la bactérie dans des steaks de bœuf mais aussi quantifier le nombre de ces bactéries en étudiant la réponse fréquentielle de solution de concentration en bactérie connue. La figure I.14 montre schématiquement le fonctionnement du dispositif à poutres résonnantes. La détection de la bactérie *E Coli* n'est pas la seule application possible pour les poutres résonnantes. On peut aussi citer la détection de champignon par Nugaeva et al. En 2007 en utilisant une protéine immobilisée sur la structure [NUG05]. Bien que de telles structures aient fait leurs preuves il reste néanmoins à travailler sur la diversification des composés pouvant être mesuré et sur les techniques de greffage sur les poutres ainsi que sur les circuits de mise en oscillation et de lecture de fréquence des poutres. Ce dernier point a été étudié par plusieurs équipes du CEA Grenoble et notamment sur des puces communes à nos recherche (voir chapitre 3) [ERN12, GOU15].



**Figure I.14 Schéma du fonctionnement du dispositif de détection à base de poutre résonnante. La poutre fonctionnalisée sans présence de la molécule cible résonne à une fréquence  $F_1$ , une fois les cibles accrochées la fréquence de résonance change d'un facteur  $\Delta f$ .**

Nous avons exposé que les objets biologiques pourraient nous permettre de répondre à de nouveaux challenges dans le domaine des interconnexions et des capteurs. Mais nous n'avons pas encore réellement défini nos objectifs de travail et la méthodologie mise en œuvre. C'est dans la partie suivante que nous allons exposer cela.

### 1.3. Objectifs et méthodologie de travail

Comme cela a été exposé dans les parties précédentes, plusieurs objets biologiques pourraient permettre de répondre à des problématiques modernes de la microélectronique via la fabrication de dispositifs hybride électronique/biologique. Parmi toutes les applications possibles nous en avons ciblé deux. La réalisation d'interconnexions avec des facteurs de formes avancées pour laquelle l'objet biologique sera utilisé en substitution d'un matériau standard de l'électronique et la fabrication de capteurs chimiques ou biologiques pour laquelle l'objet biologique sera le plus souvent utilisé en interfaçage simple avec une puce électronique. Même si nos recherches ne portent pas sur les objets biologiques en tant que tel mais sur le dispositif hybride il nous fallait cibler des objets biologiques d'intérêt.

Dans les recherches menées au sein du CEA, plusieurs objets biologiques ont été identifiés comme des candidats potentiels à l'intégration en microélectronique comme par exemple l'ADN métallisé [BRU15, THU16] ou encore les fils et films protéiniques à base de fibre amyloïdes [ALT15]. Dans un cas comme dans l'autre, on s'aperçoit que l'intégration de ces objets dans des systèmes complexes (capteurs, puces électroniques...) est tributaire d'une connaissance accrue de leurs propriétés électriques. Il est donc quasi indispensable de connaître le type de conduction électrique mis en jeu dans ces objets mais aussi leur conductivité linéaire et d'appréhender leurs comportements aux contacts électriques avec des matériaux standard de la microélectronique.

Pour les deux objets cités précédemment nous avons rencontré d'importantes difficultés à définir précisément les propriétés électriques par manque de support de caractérisation adapté et performant. Il est donc devenu nécessaire de concevoir et de tester une plateforme de caractérisations électriques d'objets biologiques variés et permettant une grande diversité de mesures électriques. Ce sera le propos du chapitre 2. Nous y présenterons d'abord les objets biologiques que nous souhaitons utiliser pour la conception d'interconnexions dans des puces hybrides et pour le développement de biocapteurs. Ensuite nous décrirons l'intérêt et les propriétés connues d'une fibre amyloïde qui a été choisie comme cas d'étude pour éprouver notre plateforme de tests électriques. Puis, nous établirons le cahier des charges de la fabrication d'une plateforme de caractérisation générique et biostable. Enfin nous présenterons les résultats de fabrication et de mesures électriques préliminaires.

Après avoir étudié la caractérisation électrique des objets biologiques nous devons savoir si une intégration hybride est possible. Pour cela nous avons décidé d'étudier la fabrication d'un dispositif à base de nanofils de silicium qui pourrait, une fois interfacés avec un objet biologique, servir de

biocapteurs. Dans notre cas nous nous intéressons à la fabrication de la partie électronique du biocapteur hybride et non à la fonctionnalisation. Notre challenge est donc de fabriquer un capteur à base de nanofils sur lequel on pourrait adjoindre a posteriori un objet biologique. Pour cela nous avons décidé de fabriquer un dispositif en 3D pour collage de plaque. La partie supérieure (plaque TOP) embarquera des nanofils de silicium logés dans des cavités. La partie inférieure (plaque BOTTOM) de la puce sera constituée d'un circuit de lecture spécifique permettant d'adresser chaque nanofil de manière unique. Le chapitre 3 expose le design des dispositifs, détaille leur fabrication et présente des mesures réalisées sur les capteurs dispositifs avant et après packaging des puces.

Dans le chapitre 4 nous présenterons les résultats des simulations permettant d'appréhender l'impact de différents paramètres de fabrication du nanofil et de l'environnement de mesure sur la détectabilité d'une charge unique dans un environnement idéal et dans un environnement bruité.

Les objectifs de nos recherches et la méthodologie de travail et de présentation des résultats étant maintenant terminés Nous allons nous intéresser à la première partie de notre étude consacrée à la caractérisation électrique d'objets biologique.

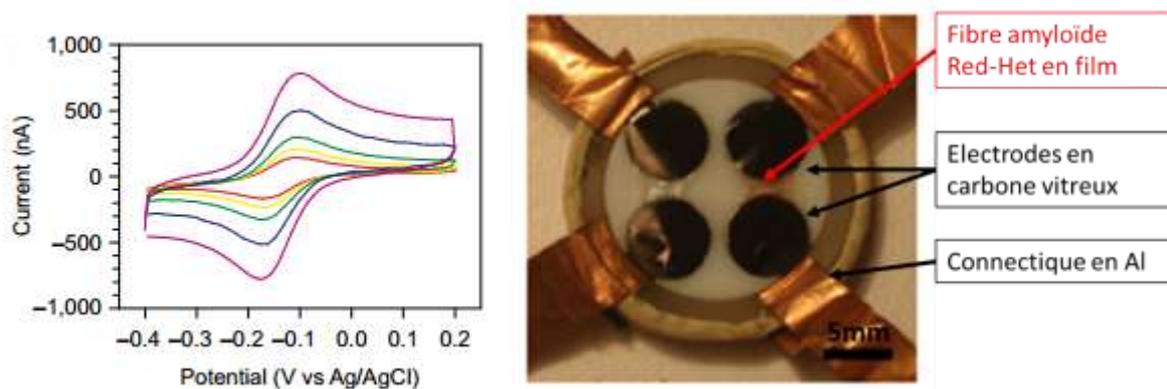
## -Chapitre 2-

Les nanofils biologiques et le besoin de conception  
d'une plateforme pour les caractériser  
électriquement

## II. Les nanofils biologiques et le besoin de conception d'une plateforme pour les caractériser électriquement

### II.1. Intérêt des nanofils biologiques, cas particulier de la fibre amyloïde

Dans notre étude nous cherchons à montrer comment des nanofils biologiques pourraient répondre aux challenges de l'électronique. Par définition les nanofils biologiques sont tous les objets filiformes issus du monde biologique dont l'une des dimensions peut être exprimée en nanomètres. On exclut donc tous les nanofils purement inorganiques comme les nanofils de silicium et les nanotubes de carbone. En revanche on considère comme objets biologiques tous les nanofils hybrides ou nanofils bio-inspirés qui sont formés par un mélange d'objets biologiques et de matériaux inorganiques. Parmi les objets biologiques susceptibles de répondre aux différentes spécifications et enjeux pour l'utilisation en électronique, les nanofils apparaissent comme de très bons candidats. Premièrement, car comme leurs noms l'indiquent ils sont de forme filaire et donc parfaitement adaptés pour réaliser des lignes conductrices (appelées interconnexions) mais aussi car leur morphologie à fort rapport surface/volume permet une très large zone de contact avec le milieu extérieur. On peut citer comme nanofils biologique hybride l'ADN métallisé qui utilise le squelette d'ADN sur lequel on agrège des particules métalliques comme le cuivre, l'or, l'argent, le platine ou encore le palladium [KER04, BRU15] ou les protéines métallisées ou non [NIS05]. La fibre amyloïde fait partie de ces objets qui pourraient être un bon candidat pour une intégration dans des composants électroniques. En effet la fibre amyloïde possède un aspect géométrique très favorable avec un diamètre de 5nm et une longueur de 10 $\mu$ m. De plus la preuve de la conduction électrique de la fibre amyloïde a déjà été faite comme le présente la figure II.1. On va donc dans la partie suivante d'abord discuter des différents nanofils biologiques puis décrire plus précisément la fibre amyloïde, sa fabrication et ses propriétés.



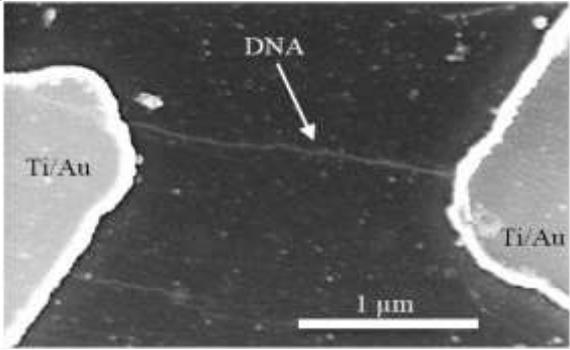
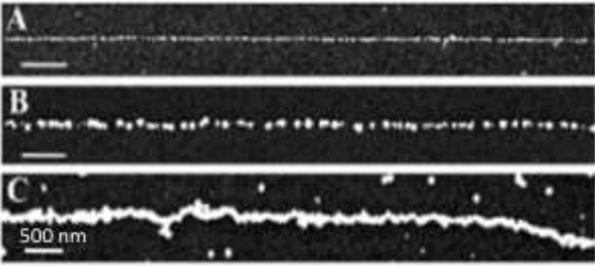
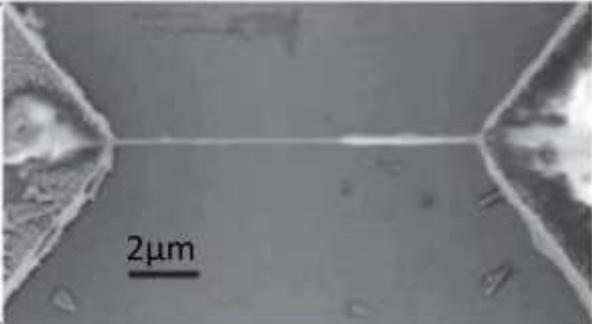
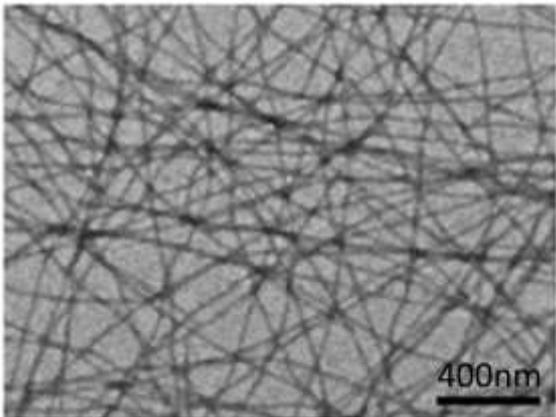
**Fig II.1 MESURE CV D'UN FILM DE NANOFILS DE PROTEINES RED-HET ET DISPOSITIF PERMETTANT LA MESURE [ALT17].**

### I.1.1. Les nanofils biologique, des structures modifiables et fonctionnalisables à grand facteur de forme

Les nanofils biologiques sont étudiés par les biologistes et les biochimistes depuis de nombreuses années car ils sont à la base de très nombreuses réactions biologiques ou chimiques dans la nature et plus particulièrement dans le corps humain. Toutes ces études menées sur les objets biologiques via d'autres domaines que l'électronique permettent de ne pas partir de zéro du point de vue des connaissances structurelles des matériaux, de leurs propriétés biologiques et de leur fabrication, ce qui est un atout non négligeable. En plus de cette base de connaissance importante les nanofils biologiques ont beaucoup d'autres intérêts. Le premier étant le facteur de forme souvent supérieur à 100. L'ADN a déjà été donné comme exemple mais on peut aussi citer les nanotubes à base de peptide [PET12]. Ce facteur de forme est une propriété intéressante pour des applications capteur ou d'interconnexions. Les nanofils biologiques on aussi l'avantage d'avoir une structure comparable aux nanofils de silicium. La structure filaire des nanofils biologiques a aussi l'avantage de pouvoir être « facilement » comparée avec les nanofils. En effet bien que le niveau de maturité soit complètement différent les nombreuses études sur le potentiel de détection et de captation des nanofils de silicium permettent de faire une première comparaison des performances des objets biologiques. Certains objets biologiques possèdent une structure modifiable à façon par génie génétique. Nous savons fabriquer ce que l'on appelle les protéines chimères ou protéines de fusion en greffant sur une protéine de base d'autres protéines et/ou d'autres molécules chimiques et ainsi obtenir, à façon, des éléments aux caractéristiques intrinsèques complexes. C'est d'ailleurs ce qu'on utilise très souvent dans les techniques de détection par marquage en créant, par greffage une protéine avec une sensibilité à un élément biologique et une protéine ayant des propriétés luminescentes [LEU12]. Ces propriétés de greffage et de modifications sont très appréciables notamment quand on pense à un effet capteur car on obtient de manière simple un matériau sensible, potentiellement conducteur pouvant se fixer sur un support de nature choisi. La fabrication de différentes fibres amyloïdes étant réalisée par génie génétique nous détaillerons ce point dans la partie II.1.2.

Pour la plupart des objets biologiques nous parlons de « fabrication à l'eau ». La fabrication de ces nanofils à base de protéines utilise des procédés moins polluants et moins complexes que les procédés de microélectronique à mettre en œuvre pour la fabrication de nanofils de silicium. Il faudra cependant vérifier si cet argument tient toujours si un jour une usine de production d'objets biologiques pour la microélectronique voit le jour. On pourra se rendre compte des différences de fabrication à la lecture des parties II.1.2 ou l'on décrira la synthèse des fibres amyloïdes et de la partie III.2.3 où l'on décrira la fabrication de nanofils de silicium. On sait aussi que les protéines peuvent, selon les conditions du milieu, avoir des conformations différentes. On obtient donc soit des nanofils, soit des fagots soit des films fins avec le même matériel de base (voir I.1.2). Ce qui a l'avantage de permettre la conception de plusieurs structures différentes avec le même matériau de base. On compte comme nanofils biologiques des structures à base d'acides aminés comme les dipeptides à base de phenylalanine [TAN09], ou des peptides plus complexes comme les tripeptides et les tétrapeptides [SUG12, XU10]. Parmi les protéines on compte aussi les nanofils à base de collagène [EPP06]. Il existe aussi toute une gamme de nanofils biologiques à base d'acide nucléique comme par exemple des structures fibrillaires riche en guanine [HUA16]. Il existe aussi des nanofibres à base de chitine [QI12]. Sans oublier une des protéines les plus connues l'ADN. Parmi les nanofils biologiques on compte aussi les objets à base d'acides aminés comme les fibres amyloïdes découvertes par sérendipité au XIXème siècle par R. Virchow et dont l'implication dans les maladies dégénératives a été identifiée par S. Prusiner en 1982, qui a obtenu le prix Nobel pour ses recherches [PRU82]. Le tableau II.1 montre des images de différents objets biologiques mais les cas où les études comportent des images des nanofils biologiques sont rares car elles ne sont que très peu utiles pour ces études.

**Tableau II.1 IMAGE MEB DE DIFFERENTS OBJETS BIOLOGIQUES SOUS FORME DE NANOFILS**

	<p>Brin d'ADN [BRU15]</p>
	<p>ADN métallisé avec de l'argent (A) et (B) et de l'or (C) [KER04]</p>
	<p>Fibre de collagène [EPP06]</p>
	<p>Film de fibre amyloides Red-Het unitaire à pH=4 [ALT15]</p>

Parmi tous les nanofils biologiques cités précédemment on doit encore faire une distinction importante. On doit séparer les éléments biologiques dont les propriétés intrinsèques peuvent répondre à nos besoins en termes d'interconnexions et de capteurs et ceux qui ne le pourront pas. Pour cela on doit donc sélectionner les objets ayant déjà prouvé un caractère conducteur et/ou une sensibilité à des stimuli extérieurs. En cherchant les différents objets pouvant prétendre à être utilisés dans la microélectronique comme conducteur on se rend compte que la plupart des études ne sont pas des études électriques et que les études électriques lorsqu'elles existent ne sont pas assez poussées pour décrire complètement les propriétés électriques de ce matériau. Il y a donc clairement

un manque de caractérisation électrique pour les nanofils biologiques mais aussi pour l'ensemble des matériaux biologiques ou hybrides pour permettre une intégration dans des dispositifs de microélectronique. Ce manque de structure de mesure adaptée nous a poussé à concevoir un dispositif adapté. Nous traiterons ce point plus loin dans le manuscrit. Cette plateforme devrait permettre à terme d'élever le niveau de compréhension de transport électrique dans les objets biologiques afin de ne pas faire trop vite des conclusions sur l'intérêt des objets biologiques dans les dispositifs de microélectronique.

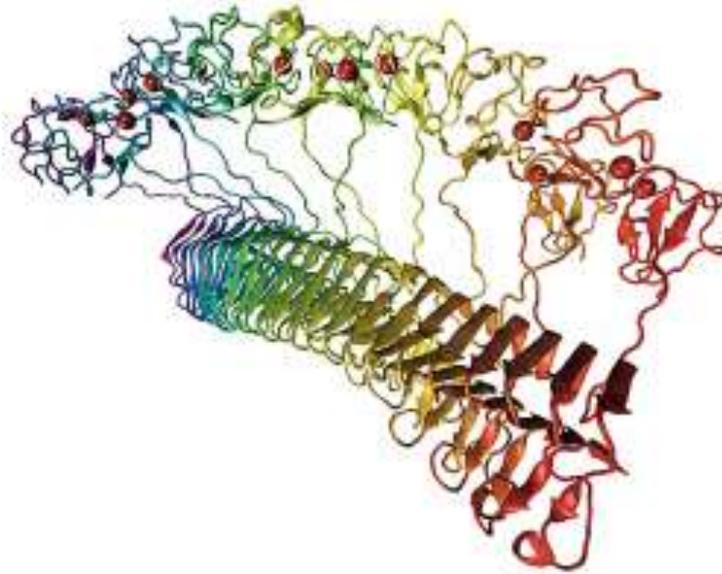
### 1.1.2. Cas particuliers des fibres amyloïdes Het

Parmi l'ensemble des nanofils d'origine biologique nous avons décidé de concentrer notre étude sur la fibre amyloïde Het. Cette fibre a été choisie pour les raisons suivantes :

- (i) La structure des fibres amyloïdes Het est connue avec précision grâce aux nombreuses données acquises dans le cadre d'études biologiques et notamment la résolution de la fibre en RMN du solide [WAS08]. Ceci permet la fabrication à façon par génie génétique comme on verra plus tard. La résolution par RMN permet aussi à une compréhension du comportement électrique.
- (ii) La fibre amyloïde Het est biocompatible permettant d'envisager des applications de captation et de détection en lien avec des milieux biologiques.
- (iii) La fabrication de ces fibres requiert moins d'étapes et donc de temps, est moins coûteuse et nécessite beaucoup moins de moyens de production que la fabrication de nanofils en salle blanche. La modification des structures des fils protéiniques par génie génétique et donc la fabrication à façon est aussi une propriété très intéressante car elle permet par une modification mineure d'avoir des split technologiques différents.
- (iv) La fabrication de ces fibres selon différentes conformations est maîtrisée et répertoriée. On peut ainsi à partir du même matériau de base obtenir des objets aux morphologies différentes selon le pH que voient les fibres [MIZ11].
- (v) La robustesse et la stabilité des fibres amyloïdes sont importantes comparativement à d'autres protéines [KNO11].
- (vi) Une preuve de conduction électrique des fibres amyloïde a été mise en évidence et les dimensions des fibres sont en accord avec une utilisation comme interconnexions.
- (vii) Un laboratoire du CEA Grenoble travaille actuellement sur ces fibres nous permettant d'avoir un approvisionnement quasi immédiat en protéines.

Dans cette partie nous voulons montrer à quel point l'utilisation des propriétés intrinsèques morphologiques et physico-chimiques de différents objets biologiques et notamment de la fibre amyloïde Het peuvent nous permettre de concevoir des solutions alternatives à certaines limitations de la microélectronique moderne. Pour commencer et bien poser les bases de notre réflexion commençons par une description de la fibre amyloïde Het.

La fibre amyloïde Het est un nanofil biologique de 5nm de diamètre et de 10µm de long formé par l'empilement de différents feuillets perpendiculaires à l'axe de la fibre [HOR11]. Les feuillets sont des protéines repliées sur elles-mêmes dans une conformation que l'on appelle feuillet  $\beta$  [ALT17]. Les feuillets sont liés les uns aux autres par des liaisons hydrogènes. La figure II.2 montre la structure des fibres Het-s (218-289) formée par l'association de plusieurs feuillets Beta résolue par RMN du solide [WAS08].

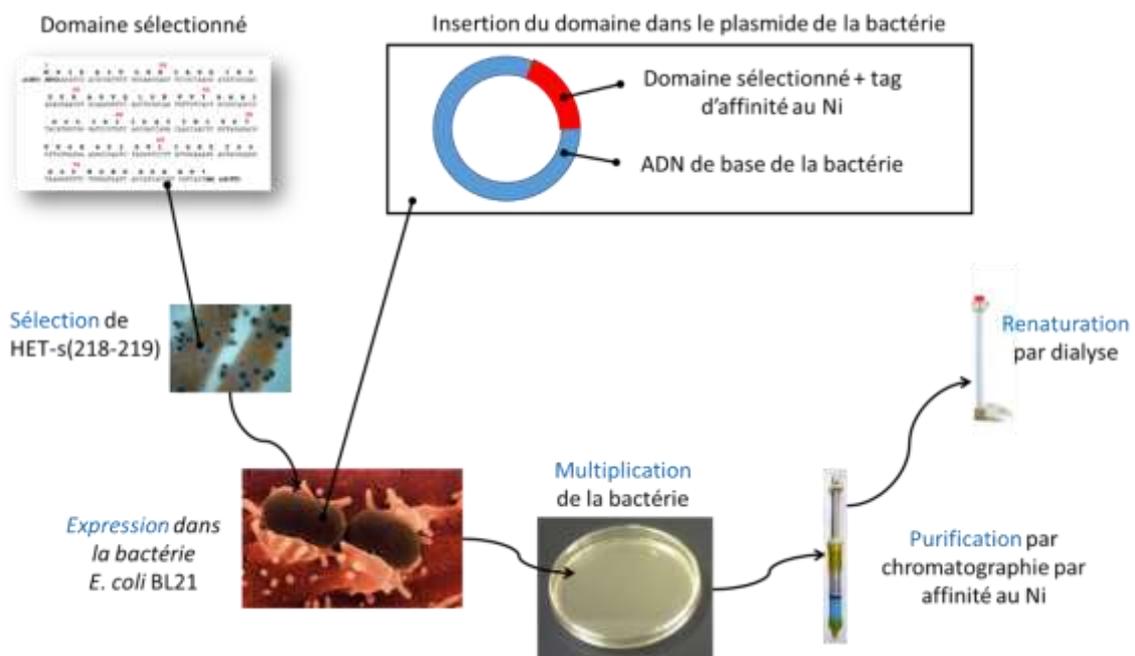


**Figure II.2 STRUCTURE DES FIBRES HET-S (218-289) FORMEE PAR L'ASSOCIATION DE PLUSIEURS FEUILLETS BETA RESOLUE PAR RMN DU SOLIDE [ALT17]**

De nombreuses protéines peuvent être à l'origine de la formation de fibres amyloïdes, dans notre cas nous nous intéressons à la protéine prion Het-s du champignon *Podospora Anserina*. Cette protéine prion existe sous trois formes quasi identiques. En comparant les 289 acides aminés qui composent les trois formes il a été prouvé que seuls les 71 derniers acides aminés du domaine codent la formation de fibres amyloïdes [BAL04]. Le fait d'avoir une structure résolue par RMN du solide peut paraître anodin mais une connaissance aussi précise de la structure interne d'une protéine est en fait assez rare. Cette connaissance permet de pouvoir comprendre comment l'on pourrait modifier à façon la structure par génie génétique. Cela permet aussi de pouvoir appréhender différents scénari pour les mécanismes de transport électrique mis en jeu dans la structure.

La connaissance de la structure de la fibre amyloïde nous permet de la fabriquer artificiellement et à façon. La fabrication de nanofils protéiniques est réalisée par production de protéines recombinantes, elle se déroule en cinq grandes étapes. Cette technique de production est maîtrisée depuis les années 80 notamment grâce à une forte demande de la production d'insuline synthétique [GUO84]. La première étape consiste à extraire le domaine Het-s (218-289) du champignon *Podospora Anserina* [BAL03]. Ce domaine contient l'information génétique responsable de la fabrication des protéines. Le domaine ainsi qu'une étiquette appelée « tag » sont ensuite introduits, par génie génétique, dans un ADN circulaire appelé plasmide. Ce plasmide est ensuite introduit dans la bactérie *E. Coli*. La bactérie une fois mise dans des conditions favorables de culture se reproduira par multiplication cellulaire. La troisième étape consiste donc à réaliser une culture cellulaire permettant d'accélérer la multiplication des bactéries hôtes. Après culture les bactéries sont

tuées, on obtient donc, un mélange de matière organique inutile pour nous et un grand nombre de plasmides contenant chacun la protéine prion Het-s(218-289) (notre unité de base de la fibre amyloïde). Après avoir isolé les protéines des autres constituants de la culture cellulaire on peut les mettre en solution. On effectue ensuite un tri des protéines d'intérêts par une étape de sélection chromatographique par affinité au nickel. En effet le tag ajouté aux 71 bases de la protéine Het-s a pour fonction de se fixer au nickel [SAB07]. On obtient donc dans un premier temps une multitude de protéines attachées à des atomes de nickel. Après ajout d'un réactif permettant le détachement du tag, on récupère un ensemble de protéines qui sera stocké en solution à pH contrôlé. La dernière étape est la renaturation. Cette étape permet par ajustement du pH de déclencher la formation de fibres dans la conformation désirée. En effet selon l'acidité du milieu dans laquelle la protéine est introduite on obtiendra des fibres dans différentes conformations. La figure II.3 montre schématiquement les différentes étapes permettant la fabrication des fibres amyloïdes.



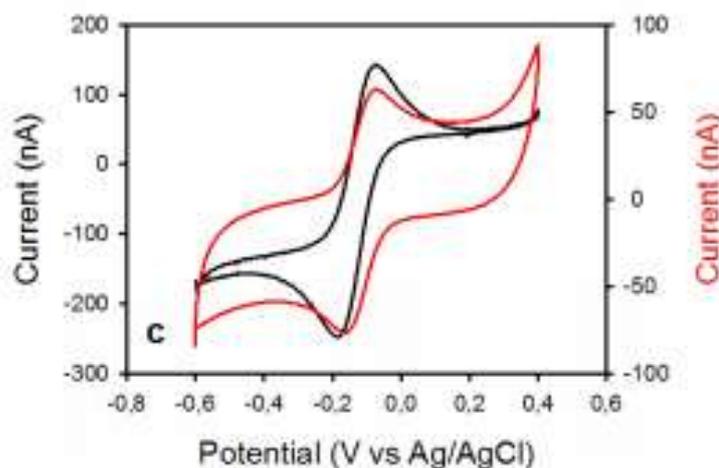
**FIGURE II.3 SCHEMA DES DIFFERENTES ETAPES PERMETTANT LA FABRICATION DES FIBRES AMYLOÏDES [CAR15].**

C'est donc la dernière étape de fabrication, la renaturation, qui permet d'obtenir selon le besoin des fibres amyloïdes Het de différents types. On peut aussi en modifiant le domaine inséré dans la bactérie créer à façon différentes fibres amyloïdes Het. Bien qu'anodine cette modification peut permettre de changer complètement le comportement et la structure de la fibre amyloïde Het [ALT15]. On donne quelques structures de fibres synthétisées, les différentes conformations et les conditions d'obtention dans le tableau II.2 suivant [ALT15]. Il est par exemple possible de créer la fibre de protéine chimère Red-Het par l'assemblage de la protéine Het et d'une protéine de rubredoxine ce qui a pour but d'ajouter une fonction Redox à la fibre [HOR11]. Il existe toute une gamme de fibres amyloïdes différentes issues de protéines variées et ayant des fonctions aussi diverses que le contrôle de la transcription ou la synthèse de mélanine. Certaines fibres amyloïdes ont aussi une origine pathogène telles que les maladies d'Alzheimer ou de Parkinson mais aussi le diabète. Plusieurs articles répertorient la diversité des fibres amyloïdes et notamment ceux de Knowles et Buehler et celui de Aguzzi et Rajendran [KNO11, AGU09]

**Tableau II.2 CONDITION D’OBTENTION DES DIFFERENTS TYPES DE FIBRES DANS DIFFERENTES CONFORMATIONS**

	pH	Morphologie	Commentaire
Het-s (218-289)	<5	Fibre unitaire 6nm de diamètre	
	7	Fagot 100nm de diamètre	
Red Het	4,5	Fibre unitaire 8nm de diamètre	Ajout d’un codon codant la rubredoxine avant l’introduction dans le plasmide
	7,5	Fagot 100nm de diamètre	

Plusieurs équipes dont celles du CEA ont montré des preuves de conduction de la fibre amyloïde [ALT15, ALT17] mais les caractérisations électriques sont la plupart du temps des caractérisations préliminaires. La figure II.4 montre la mesure CV d’un film de nanofils de protéines Red-Het et les électrodes en carbone vitreux servant aux mesures.



**FIGURE II.4 MESURE CV D’UN FILM DE NANOFILS DE PROTEINES RED-HET [ALT17].**

Les connaissances électriques sur ce type de fibre ne sont donc pas assez complètes pour pouvoir les utiliser en co-intégration avec des objets silicium [ALT17]. Plusieurs hypothèses de conduction de la fibre ont été proposées sans pour l’instant pouvoir affirmer avec certitude laquelle est la bonne. Nous avons recensé plusieurs points devant être améliorés pour permettre de caractériser finement les fibres :

- Accroître la qualité des supports de caractérisation. En effet les techniques de fabrication de dispositif de caractérisation manquent souvent de fiabilité et de reproductibilité. Cette variabilité pourrait masquer un effet capteur.
- Diminuer les dimensions des motifs de test. En réduisant les dimensions des motifs de caractérisation électrique nous pourrions mieux appréhender le type de transport mis en jeu dans les fibres. Des motifs micrométriques ou millimétriques ne peuvent mettre en évidence que les phénomènes de conduction globaux et non des phénomènes qui mettraient en jeu des conductions sur des distance très courtes.

- Diversifier les motifs de caractérisation. Les supports de caractérisations utilisés sont la plupart du temps simplement constitués de deux électrodes en vis-à-vis et ne permettent donc pas d'arriver à extraire des paramètres comme la résistance de contact indispensable pour savoir si les dits objets biologiques peuvent être utiles à l'intégration dans les composants électroniques.

Pour régler ces problèmes liés au manque de connaissance du comportement électrique des fibres amyloïdes mais aussi de beaucoup d'objets biologiques en général nous avons décidé de fabriquer une plateforme de caractérisation électrique biostable. La partie suivante servira donc à décrire les contraintes et objectifs liés à la conception de cette plateforme et le cahier des charges en découlant.

## II.2. Définition d'une plateforme permettant la caractérisation des objets biologiques

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente nous devons confirmer et affiner notre compréhension du comportement électrique des fibres amyloïdes. Nous avons aussi constaté lors de nos recherches bibliographiques que c'est valable pour la majorité des objets biologiques candidats à l'intégration dans des dispositifs électroniques. Nous nous proposons donc de concevoir, en utilisation des techniques de fabrication de l'électronique, une interface permettant une étude électrique précise en prenant en compte les contraintes biologiques. Pour cela nous devons définir un cahier des charges complet des contraintes liées à la biostabilité, à la répétabilité et au dimensionnement et une liste des contraintes liées à une utilisation dans plusieurs environnements (biologiques, microélectronique) et sous différentes conditions (température, humidité...). Ensuite nous décrirons la plateforme imaginée pour réaliser les caractérisations électriques des objets biologiques.

### II.2.1. Contraintes liées à la microélectronique, aux dimensions et à la biocompatibilité

Nous avons pour objectif de concevoir une plateforme permettant la caractérisation électrique des objets biologiques ou bio-inspirés tel que l'ADN métallisé, les nanofils protéiniques, les nanofils à base de sucres. Le premier point critique est donc de concevoir un dispositif de test biostable pour ne pas altérer les objets pendant la mesure et modifier leur comportement. Ces tests doivent pouvoir être menés dans des équipements différents, liés à des environnements de travail différents. On pourra par exemple utiliser dans des appareils de la microélectronique comme des testeurs sous pointes ou des bancs de caractérisations automatisés (SIAM) pour lesquels des plots de caractérisations sont nécessaire. On pourra aussi utiliser des équipements communs dans les laboratoires de biologie tels que les enceintes climatiques ou les boites à gants pour lesquels le dispositif devra avoir des connecteurs à broche. Cela a pour but de tirer avantage d'un large panel de conditions de mesure et d'environnement de test et de maximiser ainsi les possibilités d'utilisation de la plateforme. Tous ces objectifs impliquent différentes contraintes en termes de de choix de la plateforme, de fabrication, de packaging et de design.

La contrainte principale est de développer une plateforme biostable, il faut donc dans le packaging et la fabrication faire en sorte que les différentes parties de la plateforme en contact avec l'objet biologique ne puissent pas l'altérer ou influencer la mesure avec des réactions parasites. Cela nous oblige à utiliser des matériaux comme l'or.

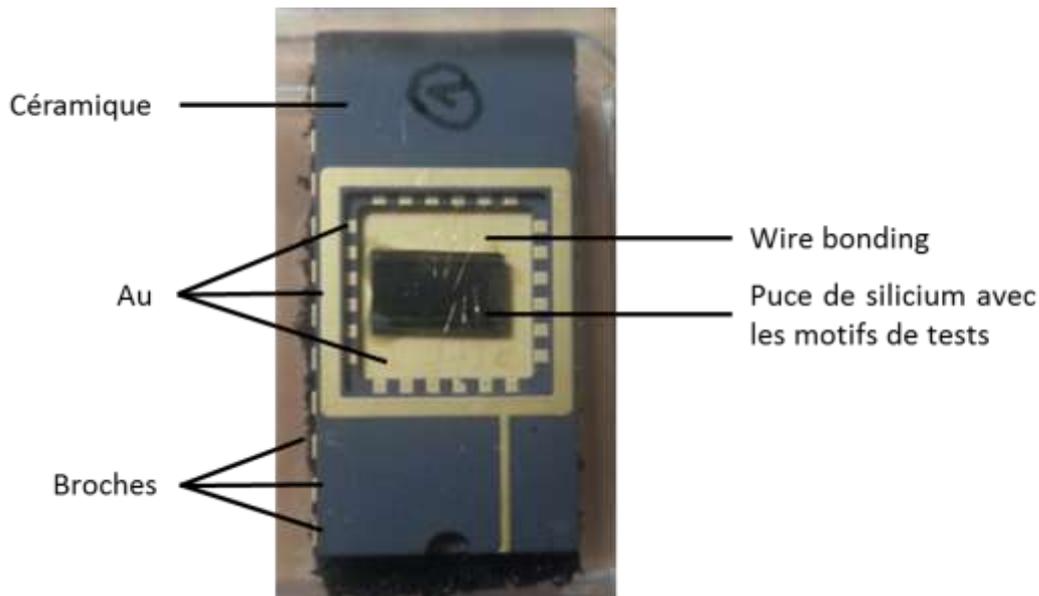
Sous l'expression « caractérisation électrique » nous entendons mesurer les grandeurs physiques et étudier différentes caractéristiques intrinsèques utiles à une future intégration de ces objets dans des puces. On peut citer :

- La conductivité/résistivité électrique des matériaux biologiques ou bio inspirés
- Le type de comportement électrique des matériaux (résistif, semi-conducteur ou isolant)
- La résistance de contact sur différents matériaux
- La réponse à des stimuli chimiques (changement des paramètres de l'électrolyte, ajout d'un réactif...) et physiques (température, humidité de l'environnement de mesure, lumière...)
- Le type de transport mis en jeu pour différentes distances de conduction
- Le comportement électrique en voie sèche ou en voie humide (électrochimie, en solution)

Pour réaliser les différentes études électriques voulues il faudra désigner divers motifs de tests électriques avec des dimensions micrométriques et ou nanométriques pour la caractérisation de fils protéiniques mais aussi des dispositifs avec des dimensions de l'ordre de la centaine de micromètres pour caractériser des films. Pour conduire des études sur le comportement électrique d'objets biologiques il faut un support de caractérisation qui permette d'amener et de lire un courant et une tension électrique aux bornes de nos objets d'étude. Nous devons donc créer une connectique continue depuis les motifs de test jusqu'aux appareils de mesure en utilisant par exemple des lignes de métal puis des plots et une interface allant des plots aux appareils. On doit, à terme, pouvoir brancher divers équipements de mesures comme un multimètre, un oscilloscope ou des pointes de mesures à nos motifs de test. Afin de réaliser des mesures sur des objets biologiques il faut prendre en compte le mode de dépôt de ces objets souvent en solution. Il faut donc s'assurer que les dépôts d'objets biologiques, souvent en voie, soit confinés à l'endroit désiré, pour ne pas perturber la mesure électrique. De plus les objets biologiques doivent pouvoir être décomposés après toutes les étapes de fabrication pour ne pas être altérés par des produits chimiques, des contraintes mécaniques ou de fortes températures. La fabrication et le packaging devront donc permettre ce dépôt après la fabrication de la plateforme.

### II.2.2. Définition du packaging

Dans l'optique de concevoir un dispositif de mesure robuste, reproductible dans des dimensions micrométriques, les technologies du silicium et la fabrication en salle blanche de dispositifs semble la meilleure option. Nous voulons donc concevoir une puce de silicium sur laquelle seront fabriqués des motifs de test électrique. Afin de faciliter le transport dans différents équipements (type enceinte climatique ou boîte à gants) et la connexion électrique à différents équipements de mesure nous avons décidé de monter la puce sur un boîtier. On utilisera donc un boîtier possédant des broches auxquelles on connectera la puce de silicium à l'aide de « wire bonding ». La figure II.5 montre le premier prototype de plateforme fabriqué pour caractériser électriquement les objets biologiques. Les paragraphes suivants décrivent plus précisément la fabrication, le design de la puce de silicium et le packaging. Les parties suivantes présenteront les travaux techniques dans ces trois domaines ainsi que les tests de validation.



**FIGURE II.5 PHOTOGRAPHIE MONTRANT UN BOITIER DE CARACTERISATION ELECTRIQUE**

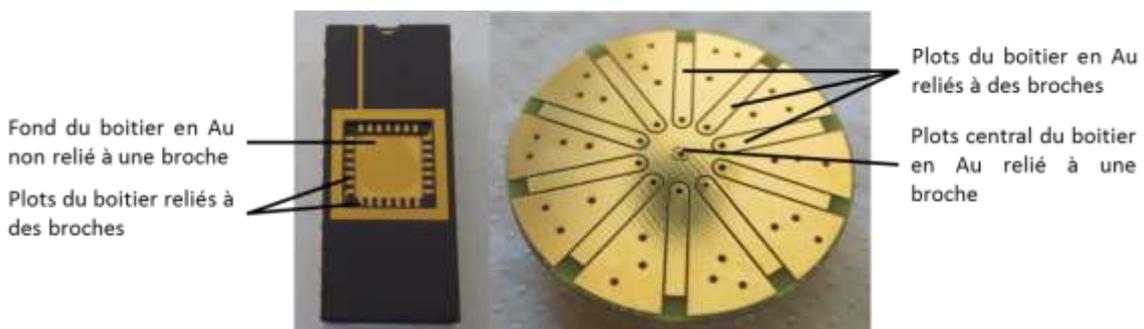
Pour garantir la biostabilité de la plateforme de caractérisation des matériaux inertes chimiquement doivent être utilisés pour la fabrication des motifs de test en contact direct avec les objets biologiques. Dans notre étude nous avons choisi d'utiliser de l'or, du platine et du ruthénium, ces trois matériaux ont pour caractéristique principale d'être des matériaux inertes et ne rentrant donc pas en réaction avec les objets biologiques lors des mesures de type électrochimique ou par diffusion à la différence de l'aluminium ou du cuivre souvent utilisés en électronique. L'or a aussi l'avantage d'être un matériau de référence pour les études électriques d'objets biologiques. Le platine a été choisi car c'est aussi un matériau inerte utilisé dans la biologie, ayant l'avantage de pouvoir résister à des procédés de fabrication utilisés en salle blanche comme la planarisation mécano-chimique (CMP voir chapitre suivant) contrairement à l'or trop ductile pour obtenir des motifs de bonne qualité lors de l'utilisation de ce type d'étapes. Pour finir nous avons choisi le Ru, bien que ce soit un matériau plus exotique en salle blanche, car il est inerte mais aussi car il a la propriété de pouvoir se graver de manière isotrope contrairement à l'or et au platine [SEG09]. On peut donc supputer que le ruthénium pourra convenir si l'on veut concevoir des dispositifs nanométriques là où le platine et l'or atteindront leur limites (voir problèmes liés à la gravure pour des dessins micrométriques dans la partie suivante).

Dans la partie précédente, un des objectifs exprimés était de réaliser des études électriques des objets biologiques plus précises et plus avancées que celles déjà effectuées par les biologistes [ALT17]. Pour cela il faut designer des motifs de test permettant à la fois d'avoir une idée de la conductivité mais aussi de la résistance de contact. Il faut que notre plateforme puisse nous permettre de connaître l'impact d'un champ électrique sur le comportement électrique des objets biologiques, comme lorsque l'on contrôle les transistors MOSFET par effet de champ à travers la tension de grille. Nous avons donc décidé d'utiliser la face arrière de la puce de silicium comme une grille de transistor afin de générer un champ électrique transverse en face avant. On réalisera cette pseudo-grille en dopant fortement la face arrière de nos puces. Pour assurer une bonne qualité de mesure il faudrait séparer la zone de dépôt de l'objet biologique de la zone de connexion électrique avec le boîtier. Le design devra donc s'adapter pour prendre en compte cette contrainte physique et ainsi s'assurer que les plots soient isolés des dépôts d'objets biologiques.

Dans l'optique de réaliser des tests électriques sur nos objets biologiques, plusieurs contraintes importantes doivent être prises en compte. On doit :

- Fabriquer une plateforme facilement transportable et de dimensions réduites. Le but est de réaliser les études électriques dans différents milieux et sous différentes conditions.
- Pouvoir réaliser des mesures sous pointes pour réaliser des caractérisations électriques automatiques.
- Connecter facilement la puce de silicium au boîtier et réaliser la connectique des motifs de test électriques.
- Pouvoir accéder aux motifs de test une fois la puce scellée au support pour déposer les objets biologiques à étudier souvent sous formes de gouttes.
- Pouvoir imposer un courant ou une tension sur la pseudo-grille en face arrière.
- Pouvoir retirer les objets biologiques après la mesure à l'aide de solvant pour réutiliser les boîtiers pour différentes mesures. Il faut donc garantir que le boîtier et la technique de scellement résisteront à différents solvants.

Le packaging doit nous permettre de connecter les motifs de test de la puce de silicium aux appareils de mesures de type oscilloscopes, multimètres, générateur de signaux ou à des testeurs sous pointes. Pour les mesures sous pointes les motifs de test doivent être reliés à des plots de caractérisation d'au moins  $60\mu\text{m} \times 60\mu\text{m}$ . Pour les mesures dans des équipements biologiques comme les boîtes à gants ou les enceintes climatiques il est très rare de pouvoir avoir des testeurs sous pointes. Nous avons donc décidé d'embarquer la puce de silicium sur un support possédant des broches qui formeront une connectique simple. Pour répondre efficacement à tous ces critères les boîtiers de type DIP (Dual Inline Package) semblent être de bons candidats. En effet ces boîtiers peuvent posséder selon la configuration plusieurs dizaines de broches, une surface d'accueil de puce ouverte (dépôts d'éléments biologiques après la mise boîtier) mais aussi des plots permettant la création de contacts filaires entre broche et la puce. Ils peuvent aussi permettre de connecter la face arrière de la puce à une broche par l'intermédiaire d'une colle conductrice. La figure II.6 montre plusieurs types de boîtiers.



**FIGURE II.6 PHOTOGRAPHIE MONTRANT DIFFERENTS BOITIERS PERMETTANT L'ACCUEIL DE PUCE ET LEUR BONDING.**

En conclusion pour concevoir une plateforme de caractérisation électrique générique permettant l'étude d'objets biologiques nous avons décidé de concevoir différents motifs de mesure électriques en or, platine et ruthénium sur un substrat silicium possédant une électrode en face arrière. Cette puce sera disposée dans un boîtier en céramique ou plastique possédant des contacts et des broches de connexion en or. De la colle conductrice sera utilisée pour sceller la puce au boîtier tout en maintenant la possibilité de connecter électriquement la face arrière de la puce de Silicium à une broche. Une technique de câblage filaire sera utilisée pour connecter les deux parties et ainsi obtenir une ligne continue entre les broches du boîtier et les électrodes des motifs de tests électriques.

### II.3. Conception d'un dispositif de mesure biostable pour l'étude électrique des objets biologiques

Pour des raisons pratiques nous avons divisé le travail de conception de la plateforme de caractérisation électrique des objets biologiques en plusieurs études afin de les réaliser en parallèle. Nous avons donc divisé la conception en trois études :

- La première étude concerne le dessin d'un masque de caractérisation contenant un ensemble de motifs de tests électriques. Ces motifs doivent permettre d'accéder à plusieurs données électriques comme la résistance de contact ou la résistance linéique.
- La seconde étude est constituée de la réalisation, en salle blanche, des puces de silicium contenant les motifs de test électrique en or. Cette étude est constituée par la conception du flow de fabrication et du suivi de fabrication en salle blanche.
- La troisième étude est centrée sur la mise en boîtiers des puces. Cette étude comprend le choix des boîtiers, les tests de collage et de soudure de fils d'or fin.

Ces différentes études vont être détaillées et expliquées dans les 3 parties suivantes.

#### II.3.1. Conception d'un masque de mesure des objets biologiques

Dans l'optique de réaliser une étude sur le comportement électrique des objets biologiques la plus complète possible nous devons disposer d'une multitude de motifs de tests électriques permettant (i) de réaliser des mesures sur des objets filaires, des films fins (objets 2D) ou des matériaux biologiques massifs (3D) et (ii) d'accéder à des informations telles que : la résistance de contact, la résistance linéique, l'impact des dimensions des objets biologiques etc.

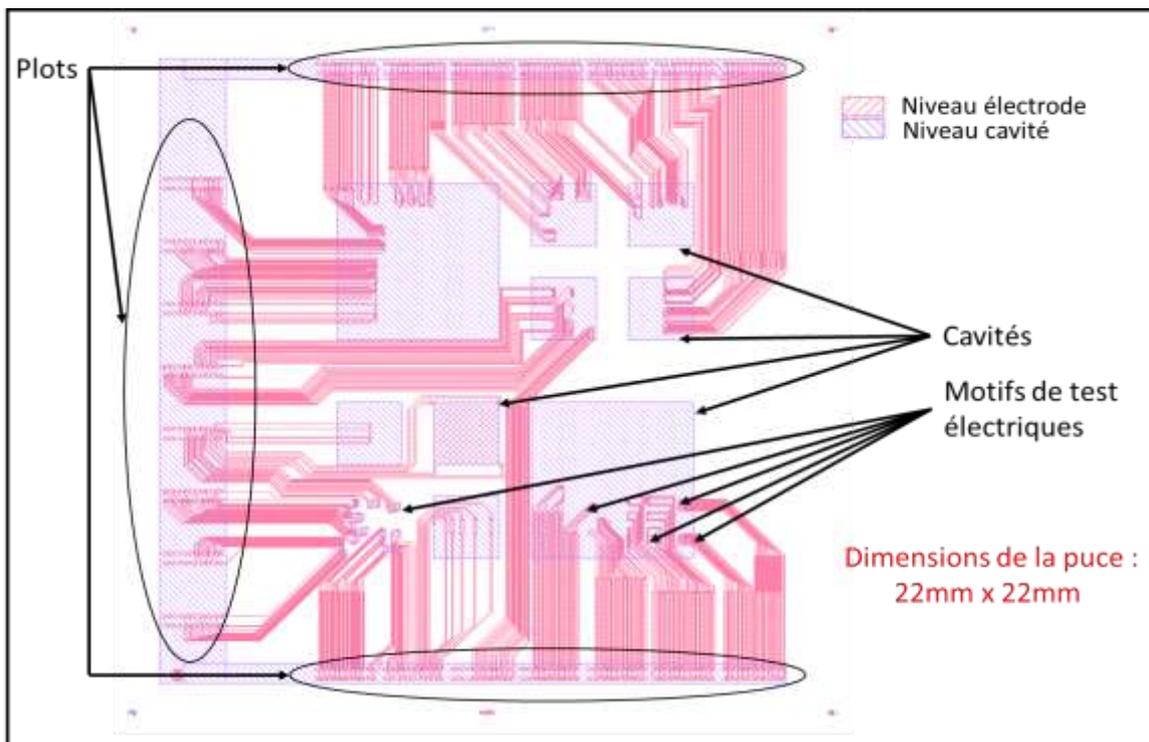
##### *Organisation globale des masques*

Afin de ne négliger aucune forme de caractérisation électrique nous voulons aussi construire des motifs de tests électriques permettant des mesures dans différentes conditions comme les mesures en voie sèche mais aussi des mesures en voie humide comme les mesures électrochimiques. D'un point de vue dimensionnel nous souhaitons conduire des études sur le comportement électrique à l'échelle du micromètre mais aussi sur des distances plus grandes allant jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres. Nous devons donc concevoir plusieurs motifs de test électrique permettant de répondre à toutes ces problématiques. Nous allons dans cette partie détailler comment nous avons répondu aux différentes contraintes déjà établies pour la réalisation du masque le plus complet possible. Nos dispositifs de tests électriques étant innovants nous avons, lors de notre étude, déposé un brevet sur le contenu du masque de caractérisation électrique et les procédés de fabrication : « Dispositif électronique de mesure d'au moins une caractéristique électrique d'un objet » déposé le 20/04/2015 (EP3086112B1).

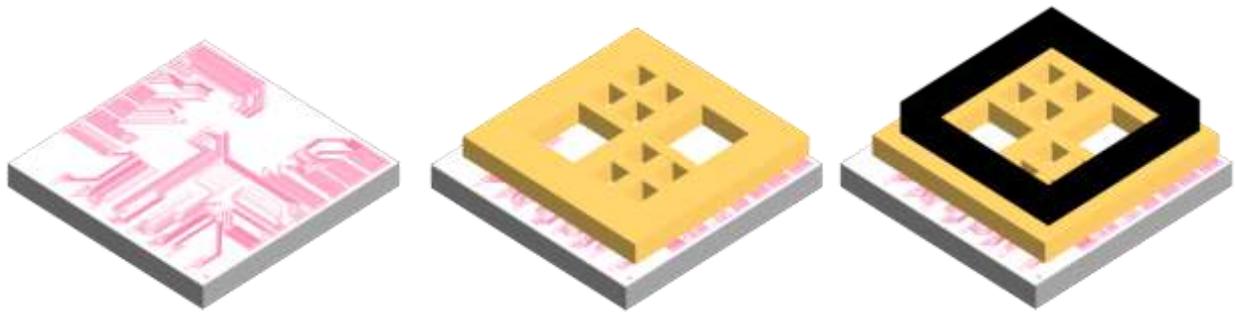
Pour la réalisation de mesure en voie humide il faut pouvoir garantir que le liquide servant à la mesure ne soit pas en contact avec les plots de mesure sous peine de fausser la mesure. Nous avons donc opté pour réaliser des plots de caractérisation déportés des motifs de tests électriques. Les plots se

trouveront donc en périphérie de la puce quand les motifs de test seront, eux, au centre de la puce. Ceci a pour inconvénient d'allonger les distances entre plots et motif et donc d'augmenter les résistances de lignes d'accès aux motifs. Pour pallier à ça nous avons donc, par le dessin des lignes, optimiser les résistances en élargissant au maximum les lignes d'accès. Le but étant que les résistances de ligne finales soient négligeables par rapport aux résistances des objets biologiques. Reste quand même le problème que les lignes d'accès peuvent une fois le dépôt de protéines effectué réaliser des courts circuits avant les motifs de test. La solution serait d'encapsuler les lignes d'accès dans un isolant et de ne laisser affleurant que les motifs de tests mais cela impliquerait plus d'étapes et plus de masques de lithographies.

Nous souhaitons être capables de contrôler l'emplacement des dépôts des objets biologiques afin qu'ils ne connectent pas de manière non désiré certaines électrodes. Pour cela nous avons réalisé des cavités, à l'aplomb des motifs de test électrique, qui permettront par leur forme de contenir les dépôts des objets biologiques effectués en voie liquide (dépôt de goutte de quelques  $\mu\text{l}$ ). Le volume contenu dans les cavités étant compris entre  $0,5\mu\text{L}$  et  $125\mu\text{L}$  il est exclu de faire des circuits fluidiques pour des mesures en voie humide. On peut, avec cette structure à plots déportés, imaginer adjoindre une cavité plus profonde après la fabrication en salle blanche pour augmenter le volume utile des cavités. La figure II.7 montre une image du masque dessiné. On voit sur cette image une vue de l'agencement global de la puce avec les motifs de test électriques au centre et les plots de mesure en périphérie. Un second niveau de masque permettra de créer des cavités qui pourront servir de support à un circuit fluidique plus grand. La figure II.8 montre un aperçu de ce que l'on pourrait faire comme circuit fluidique simple adjoint pour augmenter la contenance des cavités.

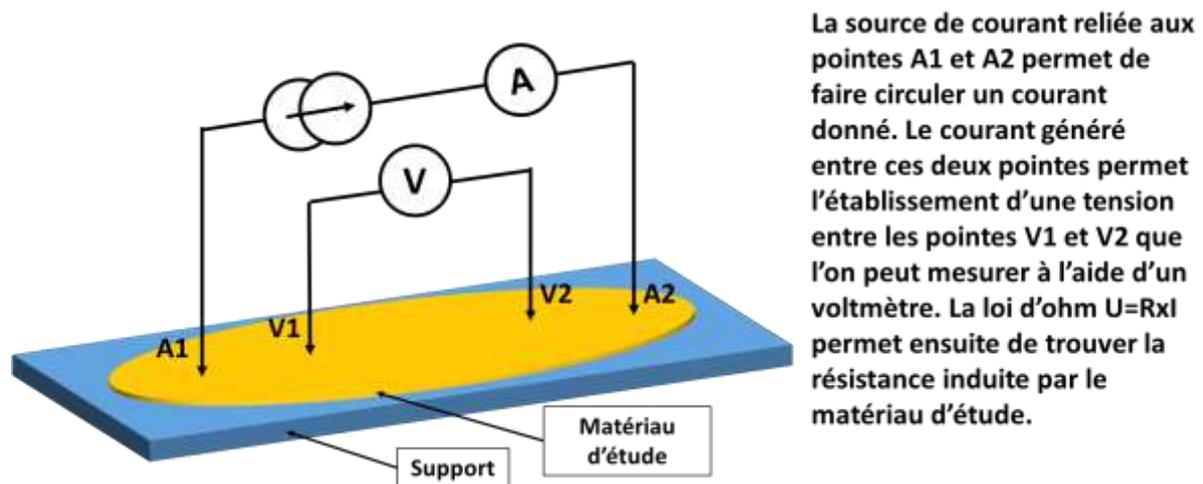


**Figure II.7** Vue globale du layout des masques de fabrication des électrodes (rose) et des cavités (violet). Les électrodes sont centrées sur la puce tandis que les plots sont positionnés en périphérie pour faciliter le dépôt de liquide.



**Figure II.8** Vue en 3 dimensions d'une puce avec des électrodes, puis d'une puce contenant des électrodes sur laquelle on a fabriqué les cavités. La vue de droite montre l'ajout d'un module fluïdique supplémentaire en laissant les plots de caractérisation libre d'accès grâce à la topographie créée lors de la fabrication des cavités.

Pour réaliser des mesures électriques de type résistivité linéique ou résistivité surfacique matériau en s'affranchissant des résistances de lignes d'accès on peut utiliser la méthode de mesure à 4 pointes. La figure II.9 montre un exemple de motif de mesure 4 pointes avec une explication du fonctionnement

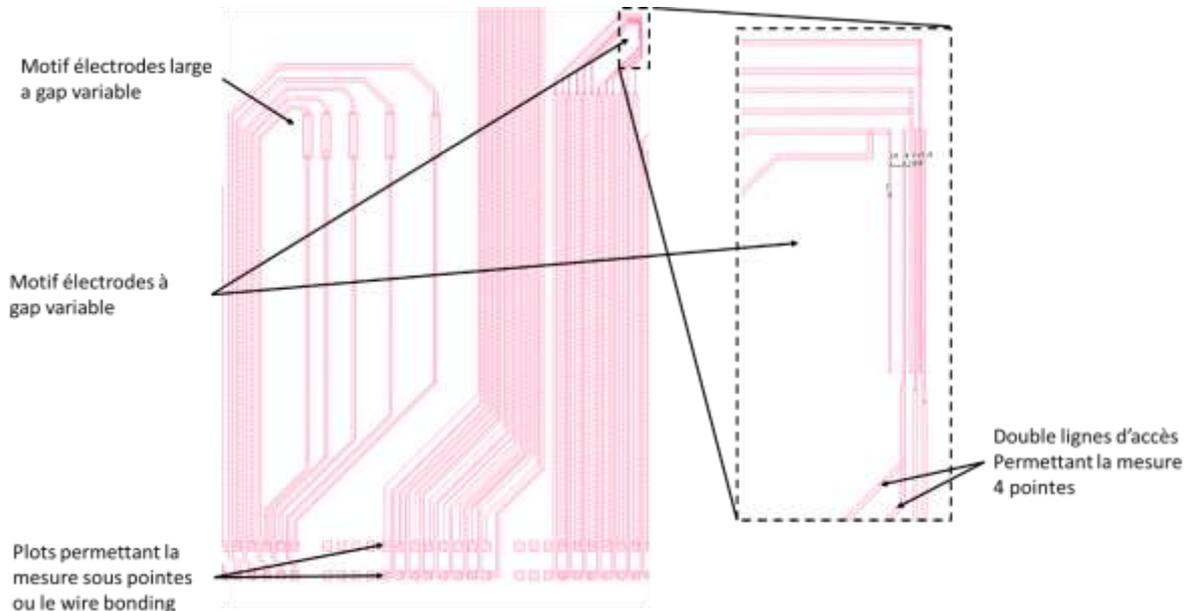


**Figure II.9** Schéma de mesure quatre pointes et explication du fonctionnement de ce type de mesure

Dans cette mesure on injecte un courant dans un matériau via deux pointes et l'on mesure la tension créée entre deux autres pointes en contact avec le matériau. On s'affranchit comme cela de la contribution résistive des lignes de contact. Il y a donc un avantage important à utiliser des motifs 4 pointes. Cependant avec cette technique on doit connecter deux plots à chacune des électrodes ce qui est couteux en termes de place sur le masque. Compte tenu du nombre important de motifs et donc d'électrodes nous ne pourrons pas connecter deux plots à l'ensemble des électrodes de notre masque. Pour maximiser le nombre de motifs de test électrique, notre masque contiendra donc à la fois des motifs 4 pointes, où chaque électrode est reliée à deux plots, et des motifs classiques dits 2 pointes. Maintenant que nous avons explicité l'aspect globale de notre masque nous allons maintenant le décrire avec plus de précision en commençant par un inventaire des motifs de tests électriques à proprement parlé.

## Motifs de test

Dans l'optique de savoir si la résistivité d'un film ou d'un objet filaire diffère en fonction de la distance du transport électronique, des motifs d'électrodes à écartement variable ont été dessinés comme on peut le voir sur la figure II.10. La distance entre les électrodes (aussi appelé gap) prend tour à tour les valeurs suivantes 800nm, 1 $\mu$ m, 2 $\mu$ m, 4 $\mu$ m, 10 $\mu$ m. On a donc tout un panel de distances inter électrodes allant de 800nm à 21,8 $\mu$ m. Le tableau II.3 répertorie les différentes configurations possibles pour un gap initial de 800nm. La configuration présentée n'est qu'une des deux versions dessinées sur le masque, l'autre version possédant des gaps identiques mais avec des électrodes de 2 $\mu$ m de large. Nous avons aussi dessiné d'autres motifs à gap variable beaucoup plus larges. Le motif est constitué de cinq électrodes de 100 $\mu$ m de large espacées de 100 $\mu$ m à 500 $\mu$ m par pas de 100 $\mu$ m permettant d'obtenir des distances inter électrodes allant de 100 $\mu$ m à 1300 $\mu$ m. Grâce à cette large gamme de dimensions nous pourrions à terme étudier la conduction électrique sur différentes distances et ainsi mettre en évidence un changement éventuel de comportement électrique.



**Figure II.10** Détail du layout des motifs où la distance inter électrodes est variable. Ce type de motif permet de mettre en évidence des réponses électriques dépendant de la distance du parcours électrique dans les objets biologiques.

**Tableau II.3** Détails des différentes distances entre électrodes accessibles grâce à un motif semblable à celui présenté dans le figure II.8

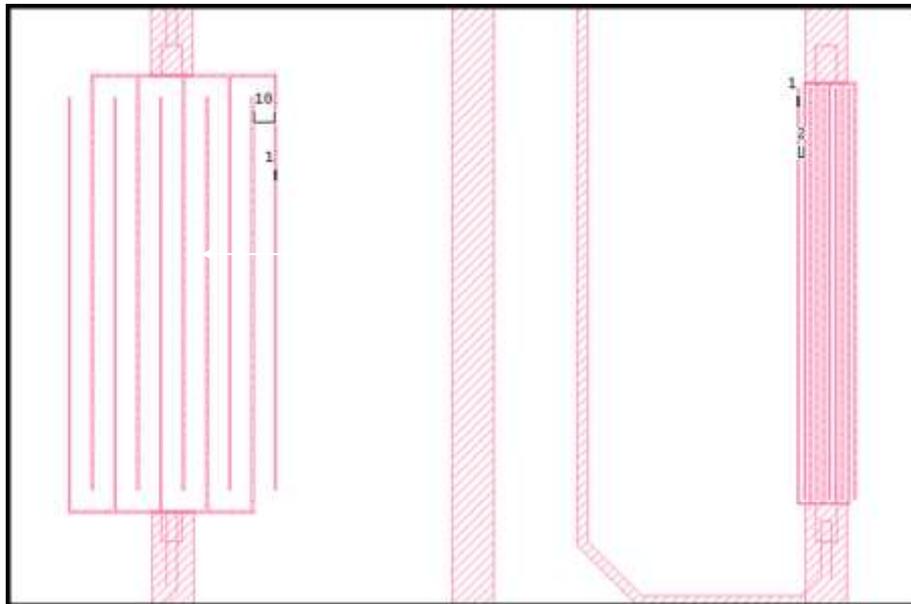
	Electrode 1	Electrode 2	Electrode 3	Electrode 4	Electrode 5
Electrode 2	0,8 $\mu$ m				
Electrode 3	2,8 $\mu$ m	1 $\mu$ m			
Electrode 4	5,8 $\mu$ m	4 $\mu$ m	2 $\mu$ m		
Electrode 5	10,8 $\mu$ m	9 $\mu$ m	7 $\mu$ m	4 $\mu$ m	
Electrode 6	21,8 $\mu$ m	20 $\mu$ m	18 $\mu$ m	15 $\mu$ m	10 $\mu$ m

Pour les mesures en voie liquide de type électrochimique la surface du contact entre les électrodes et l'objet biologique doit être maximisée car le courant est proportionnel à cette surface comme on peut le voir dans l'expression du courant de la voltampérométrie cyclique à 25°C suivante :

$$i_p = 268.600n^{3/2}AD^{1/2}Cv^{1/2}$$

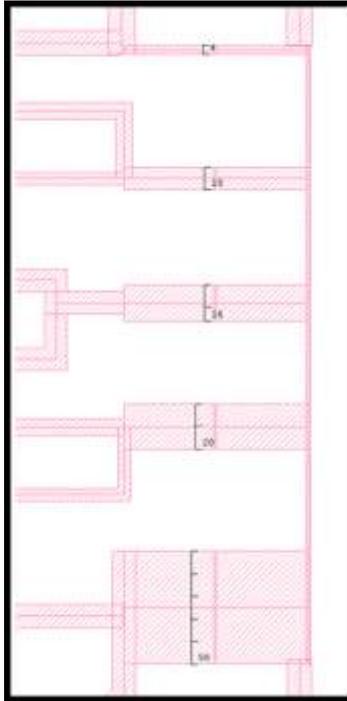
Où  $i_p$  est le courant maximum (en Ampères),  $n$  le nombre d'électrons échangés pendant la réaction d'oxydoréduction,  $A$  la surface d'électrode mise en jeu lors de la réaction (en  $\text{cm}^2$ ),  $D$  le coefficient de diffusion en ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $C$  la concentration de la solution en ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ) et  $v$  la vitesse de balayage en ( $\text{V}/\text{s}$ ).

Nous devons de plus fabriquer des électrodes permettant de maximiser la probabilité de contact entre les objets déposés via un dépôt de goutte ou la concentration d'objets biologiques peut être faible et les motifs de caractérisation. Pour répondre à ces deux points nous avons décidé de fabriquer des électrodes interdigitées. La figure II.11 montre la forme de ces électrodes interdigitées. Cette figure ne présente qu'une configuration standard qui peut être modifiée via un changement du nombre d'électrodes, de leur largeur ou de leur écartement. Nous avons par exemple dessiné des motifs avec des électrodes de  $1\mu\text{m}$  et  $2\mu\text{m}$  de large et des espacements de  $1\mu\text{m}$ ,  $2\mu\text{m}$  ou de  $10\mu\text{m}$  de large.



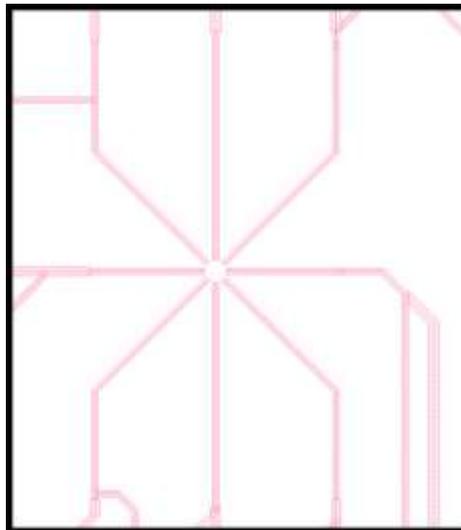
**Figure II.11** Détail du layout de deux motifs de peignes interdigités avec les côtes en micromètre.

Afin de savoir si la largeur d'un film d'objets biologiques influence leur comportement électrique nous avons décidé de réaliser des électrodes en vis-à-vis possédant un gap constant mais de largeur variable comme le présente la figure II.12. Le motif est constitué de paires d'électrodes en vis-à-vis chacune séparées d'un gap constant de  $1\mu\text{m}$  ou  $2\mu\text{m}$ . Les largeurs des paires d'électrodes peuvent être de  $4\mu\text{m}$ ,  $10\mu\text{m}$ ,  $16\mu\text{m}$ ,  $20\mu\text{m}$  ou  $50\mu\text{m}$ . Cela permet d'étudier l'impact de la largeur de conduction sur le comportement électrique des objets biologiques.



**Figure II.12** Détail du layout du motif a largeur d'électrode variable. Ce motif permet d'étudier l'impact de la largeur d'un objet biologique sur son comportement électrique.

Le dernier motif spécifique dessiné sur le masque est constitué de huit électrodes en vis-à-vis comme le montre la figure II.13. Cette disposition doit permettre de réaliser des tests l'alignement d'objets biologiques par électrophorèse mais pourrait aussi permettre de voir l'impact d'une courbure sur la conduction électrique d'un objet biologique. Les électrodes peuvent aussi permettre d'étudier l'impact dans champ électrique en utilisant une électrode comme grille.



**Figure II.13** Détail du layout du motif des électrodes en vis-à-vis. Ce motif peut permettre l'alignement d'objets biologiques par électrophorèse ou peut permettre de connaître l'impact électrique d'une courbure d'un objet biologique.

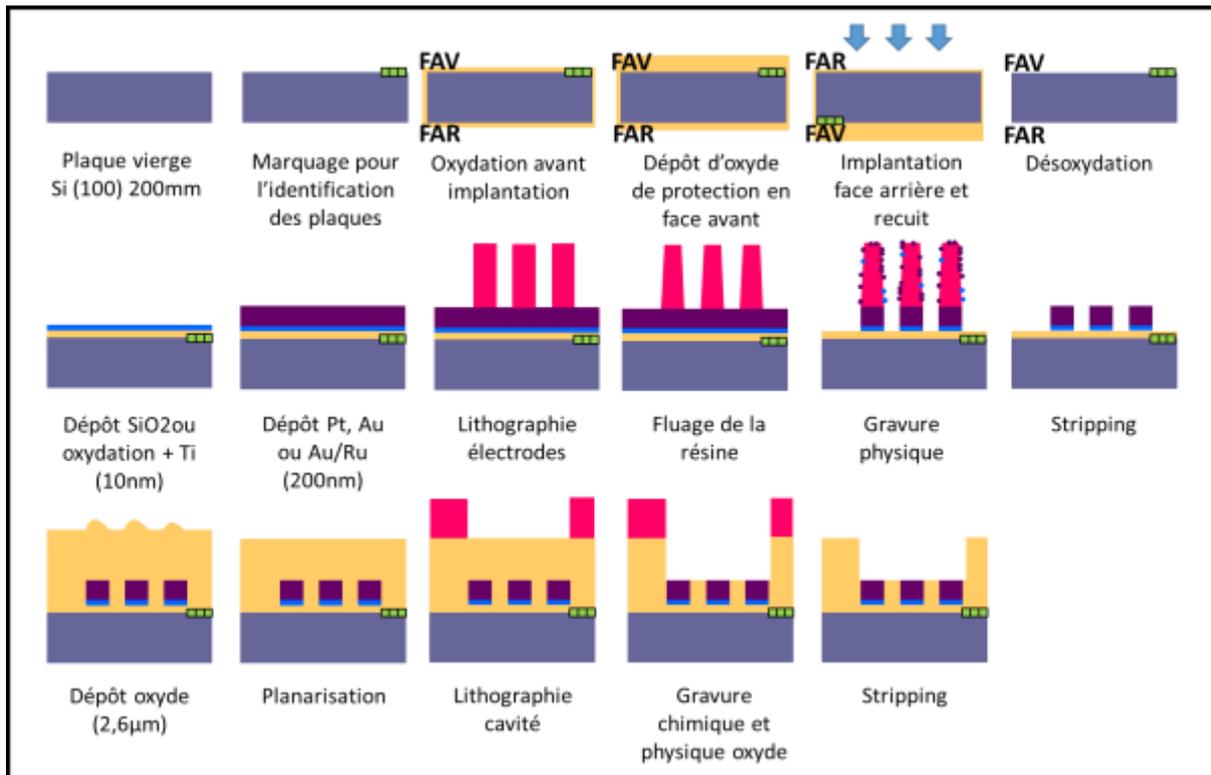
Notre masque contient en tout 81 motifs du aux nombreuses configurations mais aussi au fait que plusieurs motifs identiques sont répétés. Il reste à savoir comment on les fabrique. La partie suivante s'attache donc à décrire le flot de fabrication ainsi que les choix effectués pour cette fabrication.

Pour maîtriser la localisation des dépôts d'objets biologiques nous avons décidé de faire des cavités. Selon le type de dépôt et le type de mesure réalisés les dimensions de cavité ne doivent pas être les mêmes. Nous avons dessiné des « pico » cavités, mesurant environ  $150\mu\text{m}\times 150\mu\text{m}$  qui permettront de contenir des dépôts de gouttes d'un volume équivalent à quelques picolitres. Ces dépôts sont réalisés à l'aide de pipettes automatisées montées sur des machines permettant un déplacement contrôlé au micromètre près. Des cavités de  $2\text{mm}\times 2\text{mm}$  nous permettent de pouvoir déposer manuellement des objets biologiques sous forme de gouttes à l'aplomb des motifs choisis. Des cavités de  $5\text{mm}\times 5\text{mm}$  ont été dessinées pour rendre possible les mesures électrochimiques. En effet ces mesures nécessitent de plonger dans le liquide 2 électrodes de mesures, les cavités plus larges permettent d'accueillir un volume suffisant à ce type de mesure.

### II.3.2. Fabrication des puces électroniques

Nous avons décidé de fabriquer nos puces de silicium en salle blanche afin de profiter de techniques de fabrication permettant la réalisation de motifs micrométriques voire nanométriques. Nous devons avant tout concevoir un flot de fabrication qui décrit l'ensemble des étapes à réaliser successivement afin d'obtenir nos dispositifs à partir de plaques de silicium vierge. Ce flot contient donc les étapes techniques ainsi que des étapes de préparation, de mesures et d'observation. D'un point de vue méthodologique il faut, pour pouvoir fabriquer un lot en salle blanche créer un carnet de lot. Ce document est la traduction standardisée des étapes du flot de fabrication réalisés successivement en salle blanche pour obtenir le dispositif imaginé par les concepteurs. Le carnet de lot contient en plus une multitude de détails comme les températures des procédés, les épaisseurs cible et la tolérance sur l'épaisseur des couches déposées ou des gravures, des informations sur des procédés déjà développés ultérieurement ou encore la description des motifs de contrôle à observer ou mesurer. N'étant pas spécialiste des nombreux équipements de fabrication et de la multitude de procédés utilisés nous devons construire le carnet de lot à l'aide des spécialistes de chaque domaine. Il y a très rarement une solution unique et parfaite à un problème technique donné, par exemple pour graver un matériau il existe souvent des procédés physiques, des procédés chimiques ou des procédés physico-chimiques. Les spécialistes et les chercheurs doivent donc choisir les meilleures options et parfois faire des compromis pour obtenir un résultat le plus fidèle possible à la demande ou à l'idée de réalisation.

Il est difficile de décrire à la fois l'enchaînement des étapes, d'expliquer pourquoi ces étapes ont été choisies et de décrire des étapes réalisées de manière séquentielle car en réalité les choix technologiques sont dictés par des contraintes sur plusieurs étapes différentes. Lors de notre étude nous avons réalisé différentes puces mais nous ne parlerons ici que de la version la plus aboutie par souci de clarté. Pour faciliter la compréhension je montrerai dans un premier temps le plan de fabrication complet sans détails et avec une explication succincte. Ensuite je décrirai séquentiellement les étapes réalisées en expliquant quand cela a du sens, les choix technologiques effectués et les contraintes liées à ces choix. La figure II.14 montre un résumé de l'enchaînement des étapes à réaliser pour fabriquer les puces avec les électrodes et les cavités. Au total la fabrication des dispositifs comprend 35 étapes technologiques et le temps de fabrication pour notre second lot (étapes toutes matures) est de 80 jours.



**Figure II.14 Flot de fabrication des électrodes de caractérisation des objets biologiques.**

On peut diviser la fabrication de nos puces en trois blocs. Le premier bloc consiste en la fabrication de l'électrode en face arrière comprenant les étapes jusqu'au dépôt, le second bloc consiste en la fabrication des électrodes en face avant comprenant les étapes du dépôt au premier stripping tandis que le dernier bloc constitué des étapes restantes est centré sur la fabrication des cavités.

Avant toute chose il faut définir le type de substrat qui sera la base sur laquelle on fabriquera notre dispositif de test. Pour le choix du matériau beaucoup d'études sur les objets biologiques se font sur des plaques en verre pour des raisons de coût, mais dans notre cas nous avons choisi des plaques en silicium. Tout d'abord car c'est de loin le matériau de base le plus utilisé dans les salles blanches du Leti et que, par conséquent, la plupart des procédés (étapes de fabrication) sont développés pour ce type de substrat. Ensuite car les dimensions des motifs à réaliser et notre besoin de fiabilité nous a poussé à fabriquer dans les salles blanches du CEA les plus performantes et que la quasi-totalité des équipements de fabrication qui la compose n'accepte que des plaques de silicium. On doit ensuite choisir le type de dopage (N ou P), la dimension (diamètre des plaques 100mm, 200mm ou 300mm) et les propriétés (résistivité et orientation cristalline) de ce substrat. En ce qui concerne la dimension des plaques nous avons le choix entre des substrats de diamètre 100mm, 200mm ou 300mm. En règle générale les développements sur les nouvelles technologies sont réalisés sur les plus larges substrats pour avoir plus de puces sur chaque plaque mais les créations des masques pour les substrats 300 mm sont très onéreuses. De plus l'utilisation de matériaux nobles comme l'or et le platine sont en général bannis de nos équipements 300mm (bâties de gravure, fours...). Nous avons donc été guidés vers l'utilisation de substrats silicium de 200mm. Pour notre application nous avons choisi des substrats Silicium dopés de type P avec une résistivité de 5 à 20 ohm.cm et une orientation cristalline (100). Nous avons choisi des plaques de qualité standard.

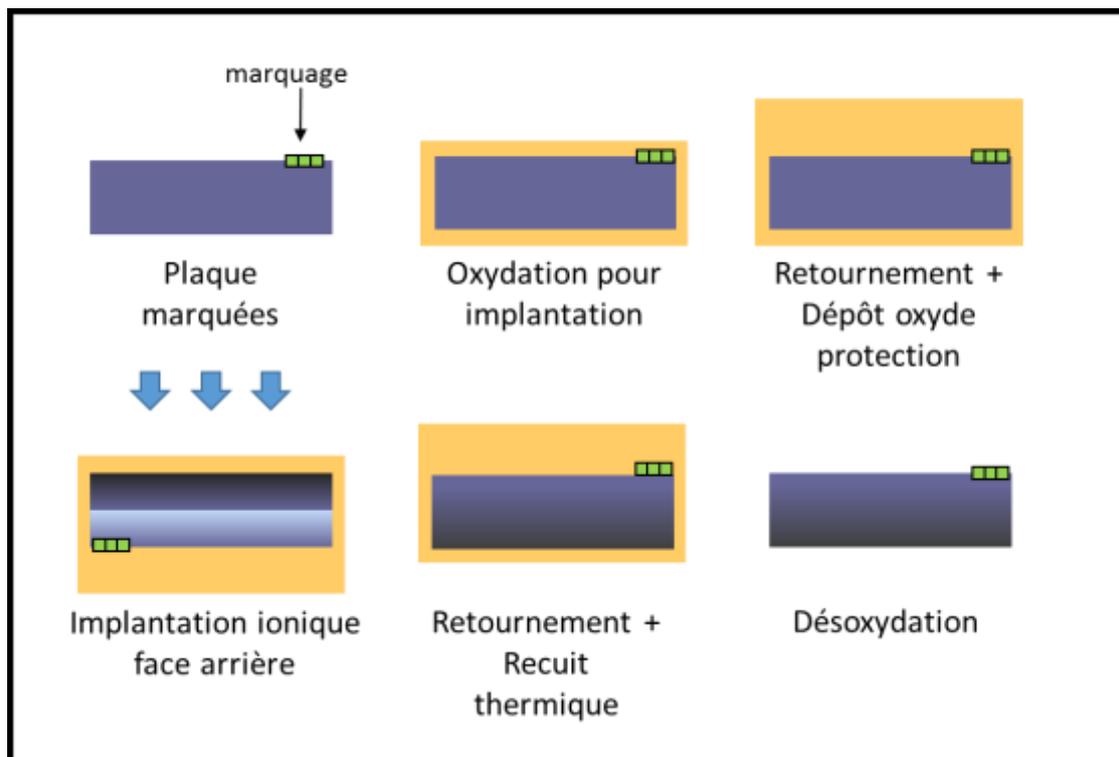
La première étape réalisée sur les plaques est le marquage, cela permet par un système de codage de donner à chacune des plaques un nom unique regroupant toutes les informations la

concernant. D'apparence anodine cette étape est primordiale pour pouvoir identifier les plaques lorsqu'elles ne sont pas fabriquées avec les mêmes procédés et qu'une traçabilité est nécessaire. Une fois le marquage effectué nous devons concevoir l'électrode de face arrière.

#### *Fabrication de l'électrode en face arrière*

Pour des raisons pratiques nous avons décidé de réaliser cette électrode à l'aide d'un dopage local. En effet si nous avons réalisé une électrode en face arrière par métallisation nous n'aurions pas pu ensuite utiliser ces plaques dans de nombreux équipements de salle blanche pour des raisons de contamination. En effet beaucoup de machines acceptent la présence de métal en face avant car elle n'est pas en contact direct avec le bâti des machines mais très peu acceptent que la face arrière, qui est le plus souvent en contact direct avec la machine, soit de nature métallique. Dans notre cas le dopage a pour but d'introduire des atomes dopants dans la maille du silicium afin d'augmenter localement sa conductivité. Nous avons décidé de commencer par la fabrication de l'électrode en face arrière car elle nécessite une montée en température importante pas compatible avec la présence de métal. En effet en réalisant les électrodes métalliques en face avant cette montée en température pourrait induire la fusion des métaux utilisés et donc détériorer les motifs métalliques micrométriques.

La figure II.15 montre les différentes étapes réalisées pour la conception de notre électrode en face arrière de notre substrat silicium par implantation ionique.

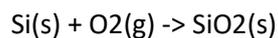


**Figure II.15** Flot de fabrication de l'électrode en face arrière par implantation ionique.

Pour réaliser une implantation la première étape consiste en une oxydation thermique. Le but est de réaliser une couche de 10nm d'oxyde sacrificiel permettant de mieux contrôler le profil d'implantation et de protéger la surface de silicium des dégâts causés par le bombardement d'atomes. En effet sans l'oxyde on peut observer un effet de tunnel qui permet aux atomes de dopants d'aller

plus loin que désiré de manière anarchique. On remarque que l'épaisseur de silicium amorphisé (détérioré) est plus importante sans l'oxyde. Il sera donc plus difficile de reconstruire la maille de silicium sans l'oxyde de protection.

L'oxydation est un procédé fréquemment utilisé dans la conception de puces électroniques car elle permet d'obtenir une couche isolante de bonne qualité à partir d'une couche de silicium. On peut réaliser une oxydation par voie humide ou sèche. Dans notre cas nous avons décidé de réaliser une oxydation thermique sèche à l'aide d'un flux d'O<sub>2</sub> + HCL à 950°C. Le mécanisme de la réaction est simple : la forte température apporte assez d'énergie pour que la réaction chimique entre le catalyseur HCL, le silicium solide pauvre en O<sub>2</sub>, et le dioxygène gazeux permette la création de dioxyde de silicium solide. La réaction est la suivante :



Pendant la réaction le silicium est consommé dans le but de créer la couche de SiO<sub>2</sub>. Pour chaque nanomètre d'oxyde créé on aura consommé environ 0,46nm de silicium. Dans notre cas l'oxyde sacrificiel devant avoir une épaisseur d'environ 10nm, 4,6nm de silicium auront été consommés à la fin de l'oxydation.

Une fois la couche d'oxyde créée on peut commencer les étapes de dopage. Le dopage se déroule en deux grandes phases successives, la première phase permet d'introduire des atomes dans la maille de façon plus ou moins ordonnée ce qui a pour effet secondaire de désorganiser la maille du silicium en cassant certaines liaisons Si-Si. La seconde phase est une montée en température qui permet de réorganiser la maille dans laquelle des atomes de dopants se substituent à certains atomes de silicium grâce à l'énergie apportée. Cette montée en température appelée recuit permet aussi d'activer les atomes implantés.

Pour réaliser l'implantation en face arrière les plaques vont devoir être retournées. Pour protéger la face avant, on y dépose 1µm d'oxyde à 480°C (réalisé à partir de précurseur silane). L'implantation ionique face arrière est effectuée à l'aide d'atomes de bore. Une fois l'atome choisi il faut encore décider de la dose et de l'énergie, qui représentent respectivement la quantité d'atomes bombardés par cm<sup>2</sup>, et l'énergie apportée à ces atomes pour rentrer plus ou moins profondément dans la maille de silicium. La dose et l'énergie peuvent être très différentes selon l'application. Dans notre cas nous voulions réaliser une zone dopée de 100nm avec un dopage d'environ 1.10<sup>19</sup> at/cm<sup>3</sup>. Les abaques et les logiciels de simulation ont permis d'établir qu'une dose à 5.10<sup>14</sup> at/cm<sup>2</sup> et une énergie à 5keV devraient convenir. Il faut maintenant reconstruire la maille déformée par le bombardement, réorganiser la maille pour activer les dopants. Pour cela nous avons réalisé un recuit de 1 minute à 1050°C sous ambiance gazeuse constitué à 100% de N<sub>2</sub>.

Pour conclure la phase de conception de l'électrode de face arrière il est nécessaire de retirer l'oxyde sacrificiel détérioré et qui contient maintenant des atomes dopants ainsi que l'oxyde de protection en face avant. On réalise pour cela une désoxydation. Nous avons décidé d'utiliser une gravure humide à base d'acide fluorhydrique concentré à 50% pendant 60s. L'acide fluorhydrique dissout le dioxyde de silicium en suivant la réaction suivante :



A la suite de cette étape de désoxydation on obtient donc des plaques de silicium marquées en face avant et dont la face arrière est dopée bore.

La première étape de conception des électrodes en face avant est la réalisation d'une couche isolante qui permet d'isoler électriquement les électrodes du substrat. Cet isolant permettra aussi un contrôle électrostatique transverse depuis l'électrode de face arrière en l'utilisant comme une pseudo-grille de transistor. Ensuite pour créer les électrodes nous utiliserons une technique de dépôt, lithographie et gravure qui permettra à partir d'un dépôt pleine plaque de dessiner les motifs voulus sur les plaques par gravure des zones inutiles. Une dernière étape appelée « stripping » permet de nettoyer les plaques des résidus et de la résine utilisée en lithographie. La figure II.16 montre l'enchaînement des différentes étapes de fabrication des électrodes en face avant.

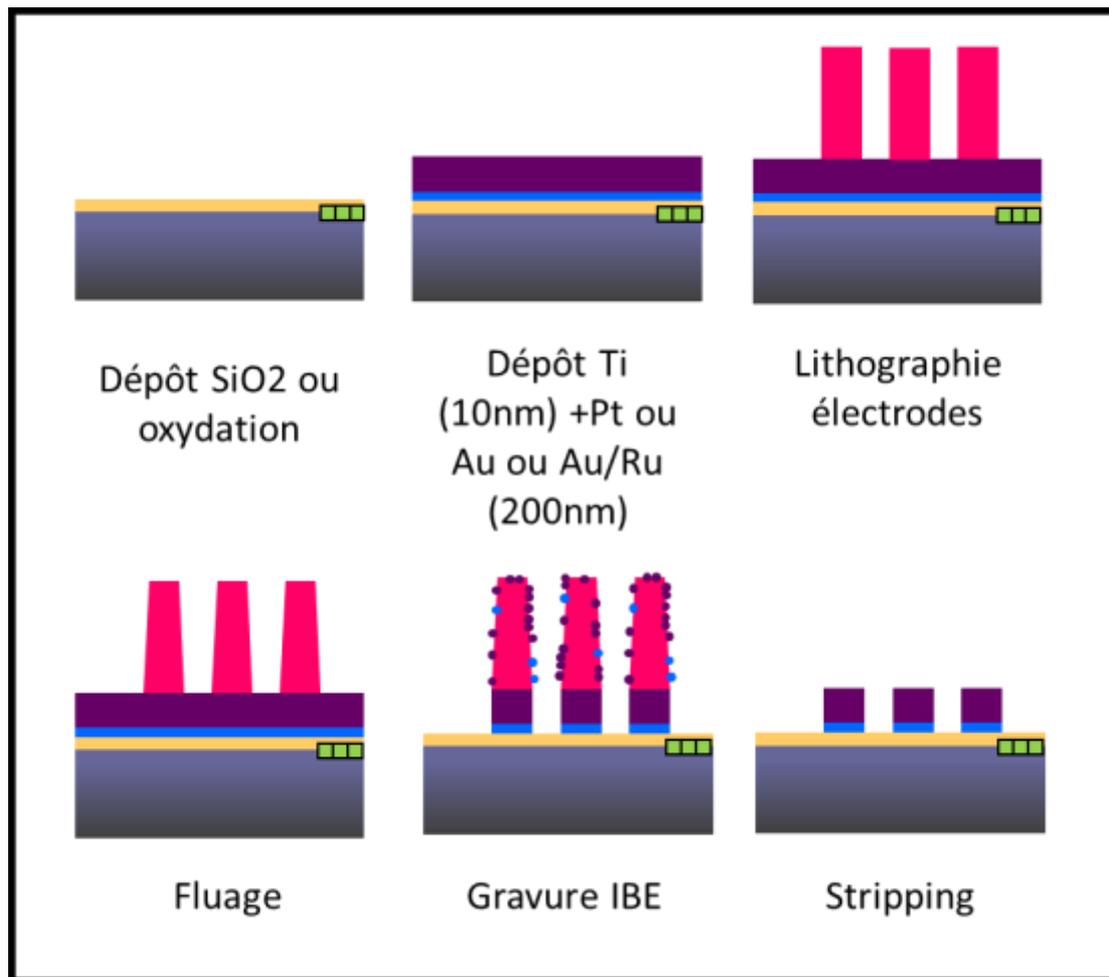


Figure II.16 Flot de fabrication des électrodes en face avant par dépôt gravure

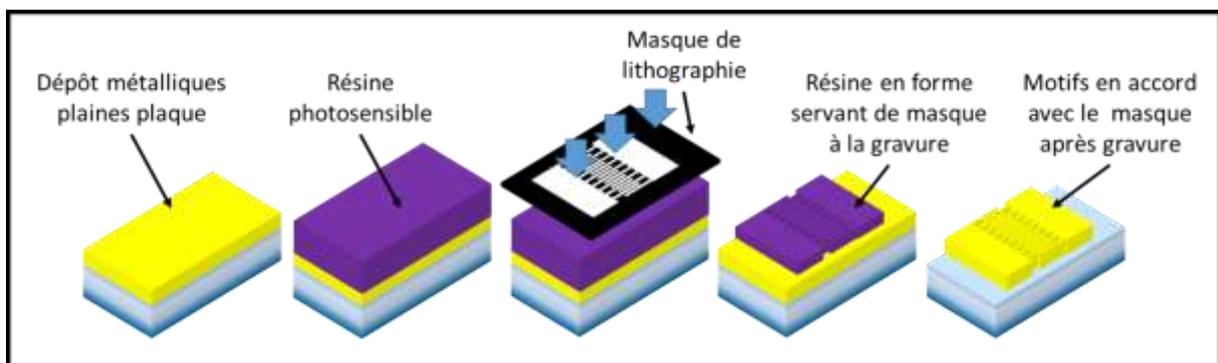
Une des premières questions à se poser concerne l'épaisseur des différentes couches qui constitueront notre empilement. Nous devons définir l'épaisseur et la nature de l'isolant. Nous avons décidé d'utiliser du dioxyde de silicium le plus simple pour ce type d'objets. Nous avons réalisé cette couche par deux techniques distinctes, la première par une oxydation thermique semblable à celle utilisée pour la fabrication de l'oxyde sacrificiel avant l'étape de dopage, et la seconde par un dépôt en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Par expérience nous savons que l'oxyde thermique (issu d'une oxydation) est de meilleure qualité cristalline et électrique que l'oxyde déposé. Nous avons donc 3 configurations pour l'oxyde, soit 100nm d'oxyde déposé, soit 100nm d'oxyde thermique soit 200nm d'oxyde thermique. Il faut aussi déterminer l'épaisseur des couches métalliques. En réduisant

l'épaisseur des électrodes on réduit les contraintes de fabrication en facilitant la gravure et en minimisant la topographie vue par les objets biologiques due aux électrodes. D'un point de vue packaging les électrodes doivent être assez épaisses pour garantir un « wire bonding » (soudure) de bonne qualité. Une épaisseur de 200nm a été choisie comme compromis pour répondre aux deux contraintes.

Après l'étape de fabrication de la couche isolante on peut maintenant fabriquer la couche de matériau qui formera les futures électrodes. Nous voulons concevoir des électrodes en Au, en Pt ou avec une bicouche Au/Ru pour les raisons de biostabilité déjà explicitées. Le dépôt d'au sur l'oxyde n'est pas préconisé car la résistance mécanique des liaisons  $\text{SiO}_2/\text{Au}$  est faible il faut donc avant de déposer l'au ou le Pt, déposer une couche d'accroche afin d'avoir une tenue mécanique plus importante. Dans notre cas cette couche d'accroche sera une couche de titane de 10nm. Pratiquement on réalise un dépôt physique multicouche par phase vapeur (EVAP). Dans notre étude nous réalisons des bicouches Ti/Au ou Ti/Pt puis certaines plaques seront recouvertes de ruthénium par dépôt physique en phase vapeur.

Pour former les motifs de test électrique dessinés il faut maintenant retirer les couches métalliques des zones où elles ne sont pas nécessaires. Pour cela on va utiliser, dans un premier temps, des procédés de photolithographie via lesquels on définit les zones à graver ou à conserver. Dans un second temps on gravera les zones non utiles. La figure II.17 montre le détail des opérations effectuées pour dessiner les motifs sur notre wafer de silicium.

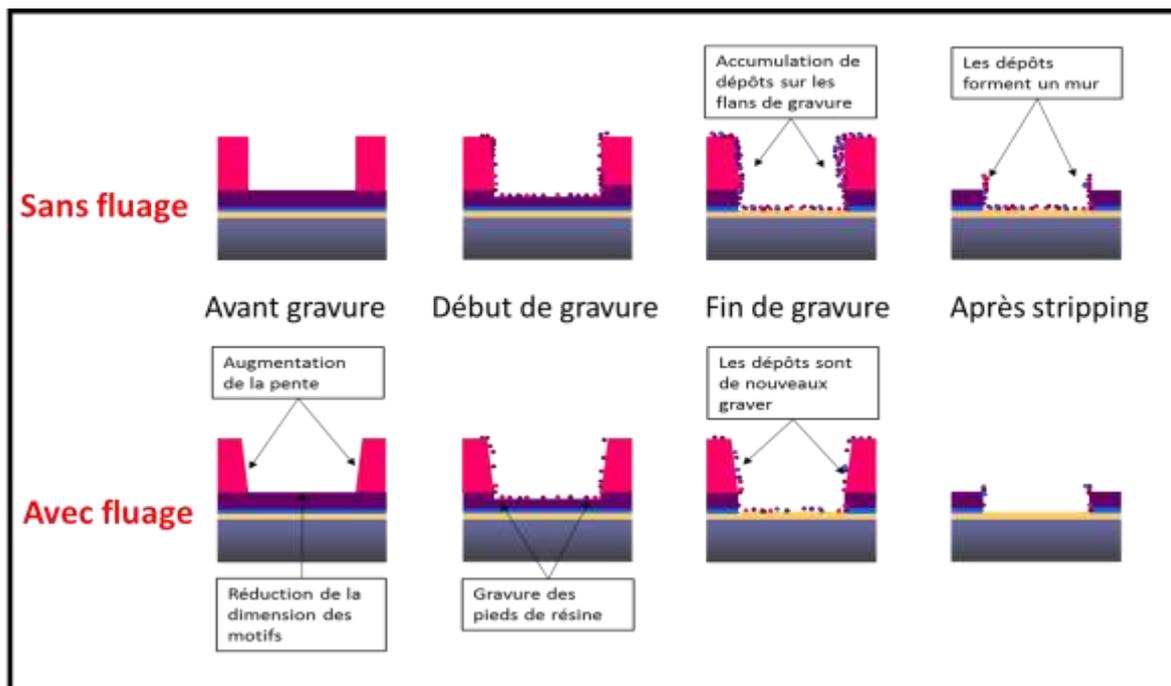
La première étape consiste en l'étalement sur toute la plaque d'une résine photosensible (ses propriétés mécaniques changent selon l'exposition à la lumière). En insolant la résine aux rayons UV à travers un masque contenant nos motifs d'électrodes on reproduit ces motifs sur de la résine. Une réaction physique induite par la lumière permet de changer les propriétés mécaniques de la résine dans les zones insolées. Certaines zones de la résine seront donc altérées par la gravure quand d'autres ne le seront pas. Les zones de résines non altérées serviront donc de masque à la gravure.



**Figure II.17 Principe de fabrication des électrodes par photolithographie et gravure.**

Il est difficile de fabriquer des motifs de 800nm en Au et Pt car il y a peu de méthodes de gravures pertinentes. Nous avons donc développé un enchainement comprenant le fluage de la résine et une gravure physique isotrope pour atteindre une résolution de 800nm sur des électrodes de 200nm d'épaisseur. Après la photolithographie on peut normalement enchaîner directement avec une étape de gravure. Mais dans notre cas la combinaison entre la résolution souhaitée (1 $\mu\text{m}$  de largeur espacée de 800nm) et matériaux à graver (Au, Pt, Ru et Ti) nous oblige à passer par une technique de gravure physique et nécessite donc une étape intermédiaire de fluage pour assurer le respect des côtes de la gravure. En effet pour graver nos couches métalliques nous avons choisi d'utiliser une technique dite de gravure par faisceau d'ion (gravure IBE en anglais pour Ion Beam Etching) et non pas une gravure

chimique à l'eau régale. Cette technique va retirer de façon très peu sélective des couches de matériaux en surface de la plaque. On retire donc aussi bien de la résine que les métaux constituant les couches à graver. Pendant cette gravure un re-dépôt des atomes de surface arrachés va se faire partout sur la surface et sur les flancs de la résine. Selon la topographie de la résine utilisée lors de la gravure le re-dépôt peut former des résidus plus ou moins importants sur les flancs de la résine. Ces résidus étant en partie composés des matériaux gravés ils seront ensuite très difficiles à enlever par simple retrait de la résine. Il faut donc pouvoir modifier la topographie des flancs de la résine pour minimiser ces re-dépôts, c'est ce que l'on fait avec l'étape de fluage. La figure II.18 montre schématiquement les différents résultats de gravure avec et sans fluage.



**Figure II.18 Principe de gravure des électrodes avec et sans l'étape de fluage. La ligne du dessus montre la gravure sans fluage tandis que la ligne de dessous montre la gravure avec fluage.**

Dans notre cas nous avons réalisé différents tests de fluage donnant des formes de résine très différentes selon la température et le temps. En chauffant la résine on désorganise sa structure ce qui a l'effet de changer l'angle de goutte (le mouillage) de la résine par rapport à la surface en métal. La figure II.19 montre les différents tests de fluage réalisés afin de trouver le profil le plus adéquat. Il faut noter que le fluage modifie l'aspect des motifs (élargit la largeur des lignes et réduit les espacements) en modifiant les pentes des flancs de la résine, il faut donc trouver le bon compromis entre les flancs de résine assez inclinés, pour permettre une gravure des re-dépôts, et des flancs de résine très inclinés modifiant trop l'aspect des motifs (largeur des électrodes, dimensions des gaps et aspects des angles notamment). Nous avons choisi de réaliser un étuvage à 180°C pendant 10 minutes. La figure II.19 montre les murs créés par les re-dépôts par la gravure IBE après un fluage non optimisé. La figure II.20 montre une image des plots de caractérisation après la gravure. On remarque que les flancs des motifs sont incurvés mais propres et que les angles droits sont bien marqués.

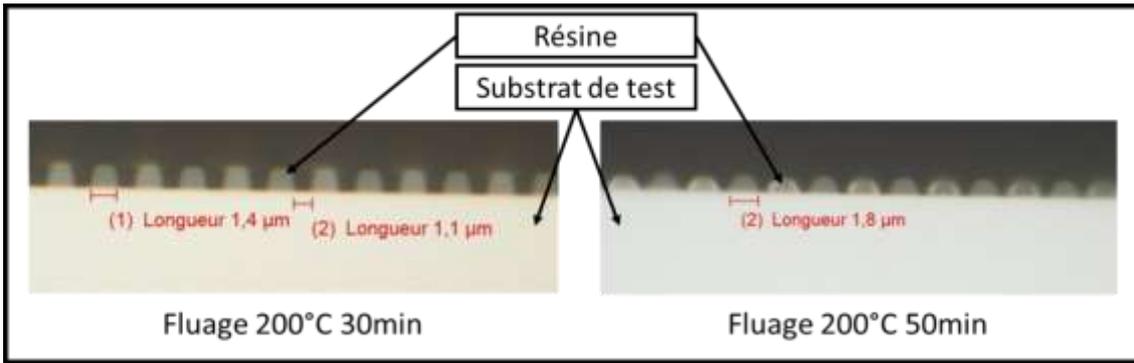


Figure II.19 Vue en coupe du profil de la résine pour deux tests de fluage différents.

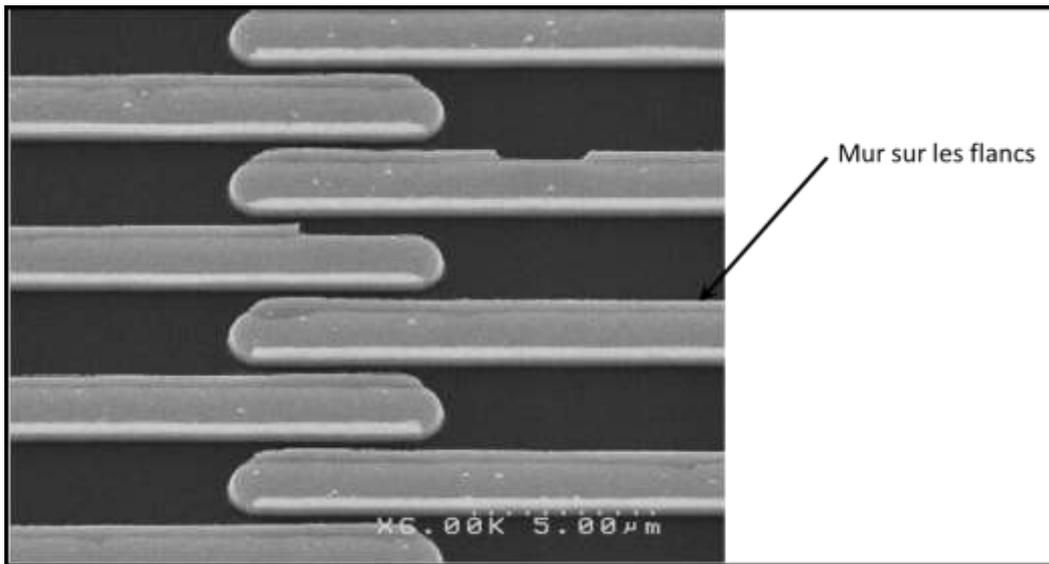


Figure II.20 Image MEB des re-dépôts sur le flanc des électrodes lors d'un fluage non optimisé.

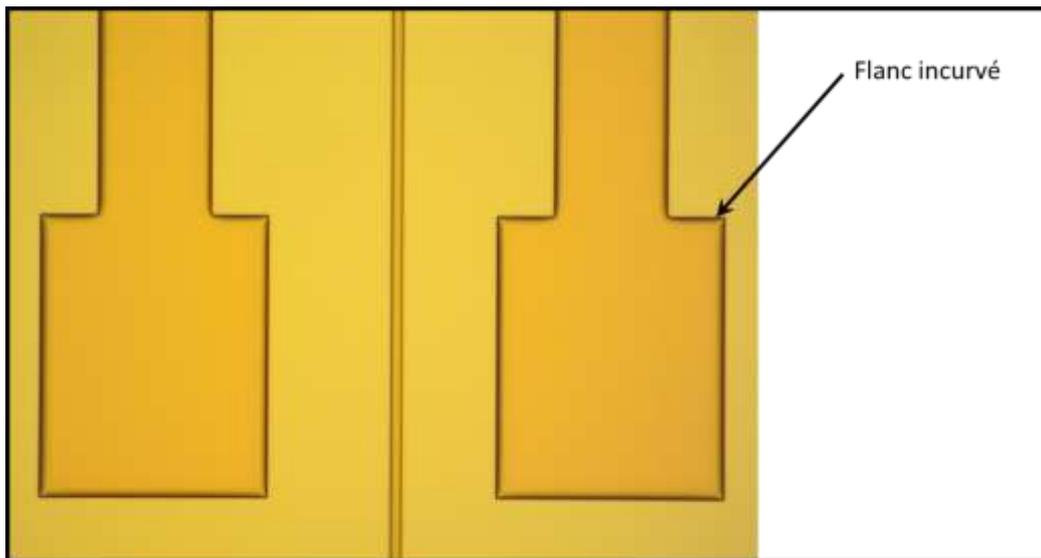
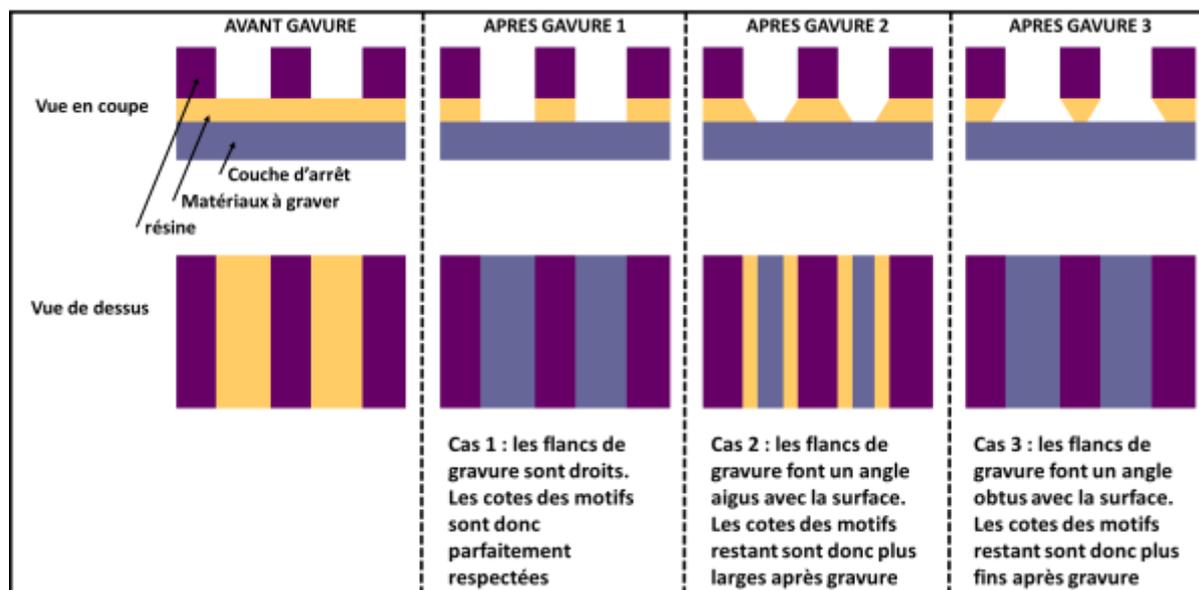


Figure II.21 Vue de dessus des plots de caractérisation après la gravure

Après avoir défini les motifs de mesure à l'aide de la photolithographie et du fluage il faut maintenant réaliser la gravure des zones à retirer. En microélectronique il existe une multitude de procédés de gravure. On peut cependant les classer en deux familles : d'un côté les gravures humides, qui comme leur nom l'indique tirent parti de l'attaque chimique d'un liquide sur un matériau et d'un autre côté les gravures sèches en phase gazeuse (physique chimique ou par bombardement). Pour définir la qualité d'une gravure on s'intéresse aux performances et aux caractéristiques de celle-ci selon les critères suivants :

- La sélectivité de gravure. Ce paramètre est prépondérant car il indique la possibilité pour une gravure de ne s'attaquer qu'à un seul matériau parmi plusieurs exposés à la gravure. Cela permet de ne pas dégrader/graver des couches que l'on souhaite conserver. Par exemple l'un de nos procédés de gravure à base d'acide fluorhydrique vapeur a une sélectivité entre oxyde et silicium de 4. Cela veut dire qu'on met 4 fois plus de temps à graver le silicium que l'oxyde via ce procédé. Donc plus la sélectivité d'un procédé de gravure sera grande, plus l'impact de la gravure sera propre et négligeable sur le reste de la structure.
- La vitesse d'attaque. Ce paramètre va aider à définir le temps nécessaire pour réaliser la gravure d'une ou plusieurs couches en fonction de leurs épaisseurs.
- Le caractère isotrope ou anisotrope du procédé de gravure. Cette caractéristique va nous permettre de prédire la géométrie de la gravure. Il est possible d'anticiper le comportement de la gravure pour modifier la géométrie du masque au préalable. La figure II.22 montre les différents cas extrêmes de profil de gravure et l'impact sur la forme générale des motifs.



**Figure II.22 Différents profils de gravure et impact sur la forme générale des motifs**

Dans le cas de la gravure des matériaux nobles, on utilise souvent une gravure humide à base d'eau régale mais nous ne pouvons pas utiliser cette technique pour obtenir des électrodes avec des espacements si fins. On doit donc utiliser une gravure par faisceau ionique qui a l'avantage de graver tous les matériaux mais qui a l'inconvénient de ne pas être sélectif. En effet la technique de gravure par faisceau d'ion grave tous les matériaux en présence à la surface de la plaque avec des vitesses d'attaque différentes selon les matériaux. Il faut donc bien anticiper la gravure de la résine servant de masque mais aussi être assez précis pour l'arrêt de la gravure afin de ne pas endommager les couches d'arrêt de gravure, dans notre cas le  $\text{SiO}_2$  qui sert aussi d'isolant électrique. Pour la fabrication de nos

dispositifs de mesures, les temps de gravure étaient les suivants : 6min pour gravure 200nm de platine, 2min30 pour graver 200nm d'or, 2min30 pour graver 50nm de ruthénium et enfin 1min pour graver les 10nm de titane.

Après la gravure IBE il est conseillé de faire un stripping un peu plus agressif qu'à l'habitude car il faut pouvoir retirer les re-dépôts présents sur les électrodes. On réalise donc un décapage aussi appelé « stripping » haute pression avec l'utilisation du diméthylsulfoxyde et d'acide iso. Ce décapage va permettre de nettoyer la surface des électrodes de la résine, mais aussi des résidus de gravure, et de casser les petits murs formés par les re-dépôts à l'aplomb des électrodes.

Après ces étapes de nettoyage on obtient des substrats silicium dont la face arrière forme une pseudo électrode via un dopage localisé et sur lesquelles nous avons fabriqué les motifs de test électrique, en Au, Pt ou Au/Ru de 200nm de haut, sur la face avant.

Nous avons décidé de réaliser, sur certaines plaques, des tests de remplissage de l'espace entre les électrodes avec un isolant afin de permettre la réalisation d'une zone de dépôt des objets biologiques plane. Cela permettra aux objets biologiques de ne pas être déposés entre les électrodes. Pour cela on réalise sur les plaques avec des électrodes en platine un dépôt de  $\text{SiO}_2$  puis une planarisation chimique et mécanique appelée communément CMP. La CMP est un procédé pendant lequel on peut polir des couches d'oxyde ou de métal par une action combinée d'une attaque chimique et de l'attaque physique d'un tissu de polissage par abrasion. L'attaque mécanique est réalisée par rotation d'une cible pourvue d'un tissu abrasif sur la surface du wafer.

L'image II.23 montre une image 3D obtenue à l'aide de l'AFM ainsi qu'une analyse morphologique du profil des électrodes. On peut voir qu'après la planarisation la marche est réduite à 85nm. Alors qu'elle était mesurée à 300nm avant. Dans le meilleur des cas on aimerait avoir une topographie nulle mais il faudrait pour ça conduire une étude complexe sur la CMP. Dans notre cas une topographie en dessous de 100nm convient nous n'avons donc pas poussé plus loin l'étude.

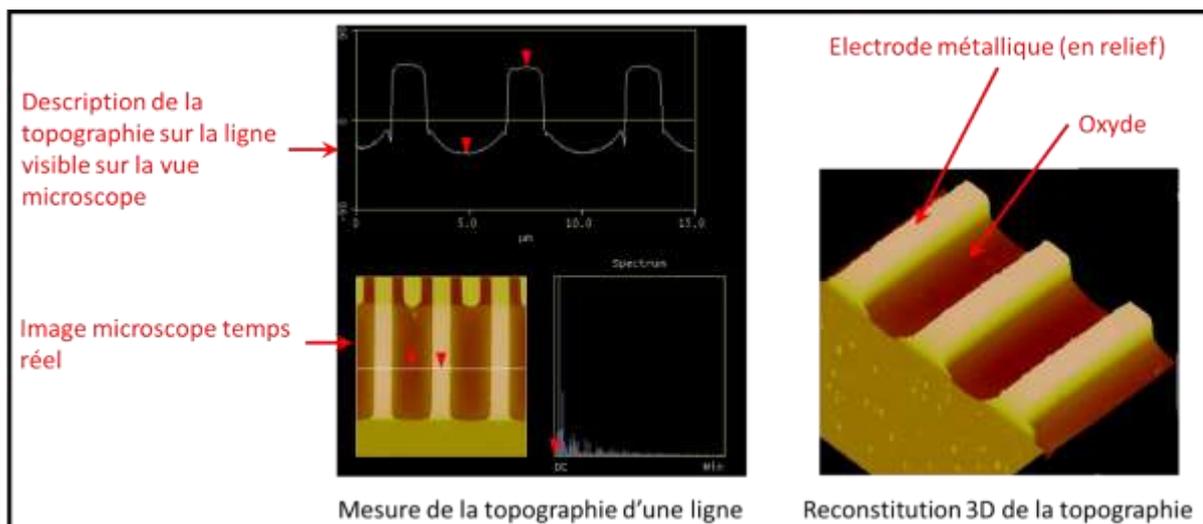


Figure II.23 Image AFM des électrodes après la CMP

Les cavités doivent permettre de confiner soit directement soit à l'aide de systèmes complémentaires comme des cavités à base de polymères comme sur le montage utilisé pour les ISFET sur la figure III.31 du chapitre III. La figure II.24 montre les différentes étapes réalisées pour créer les cavités à l'aplomb des motifs de tests électriques.

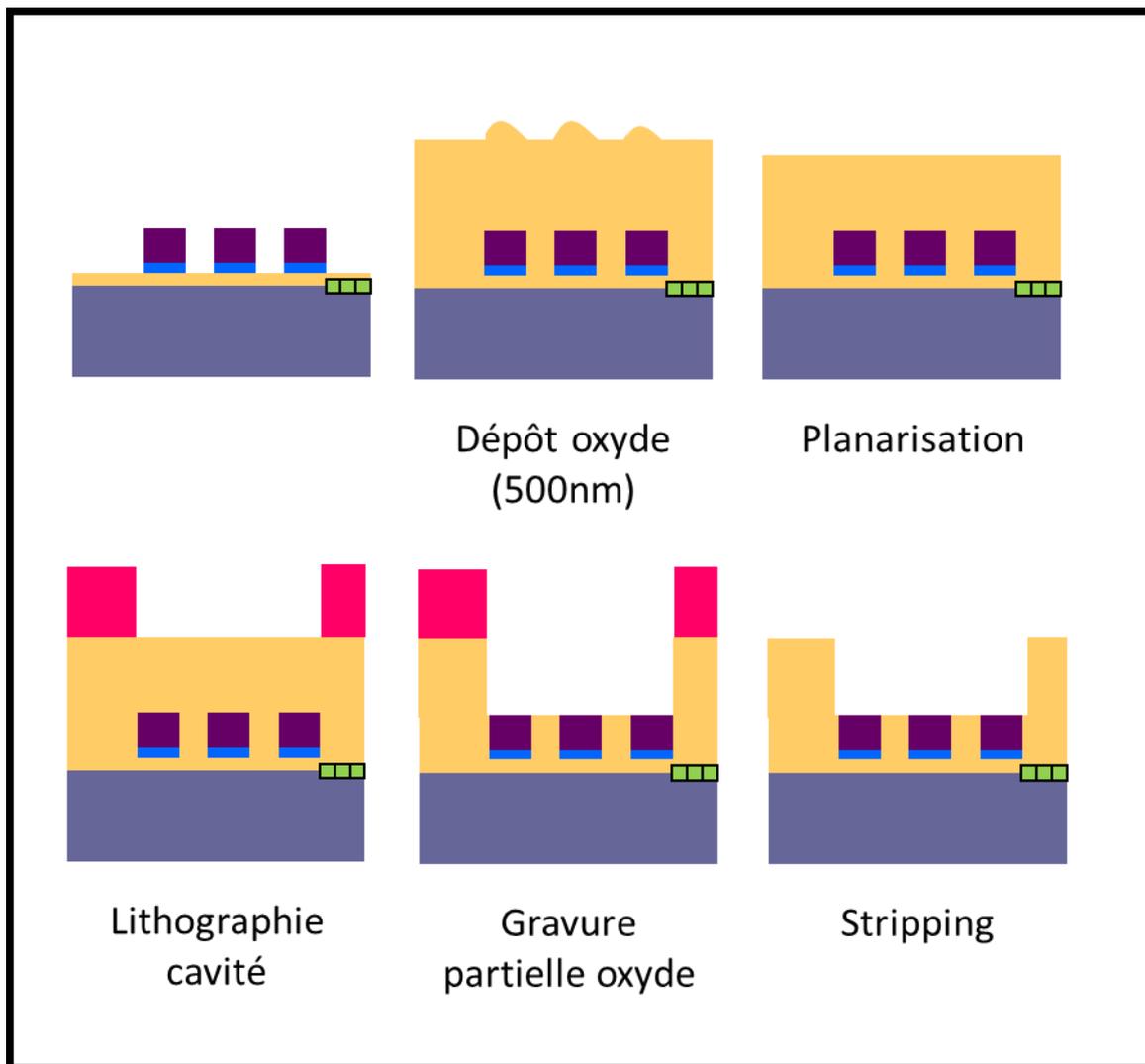


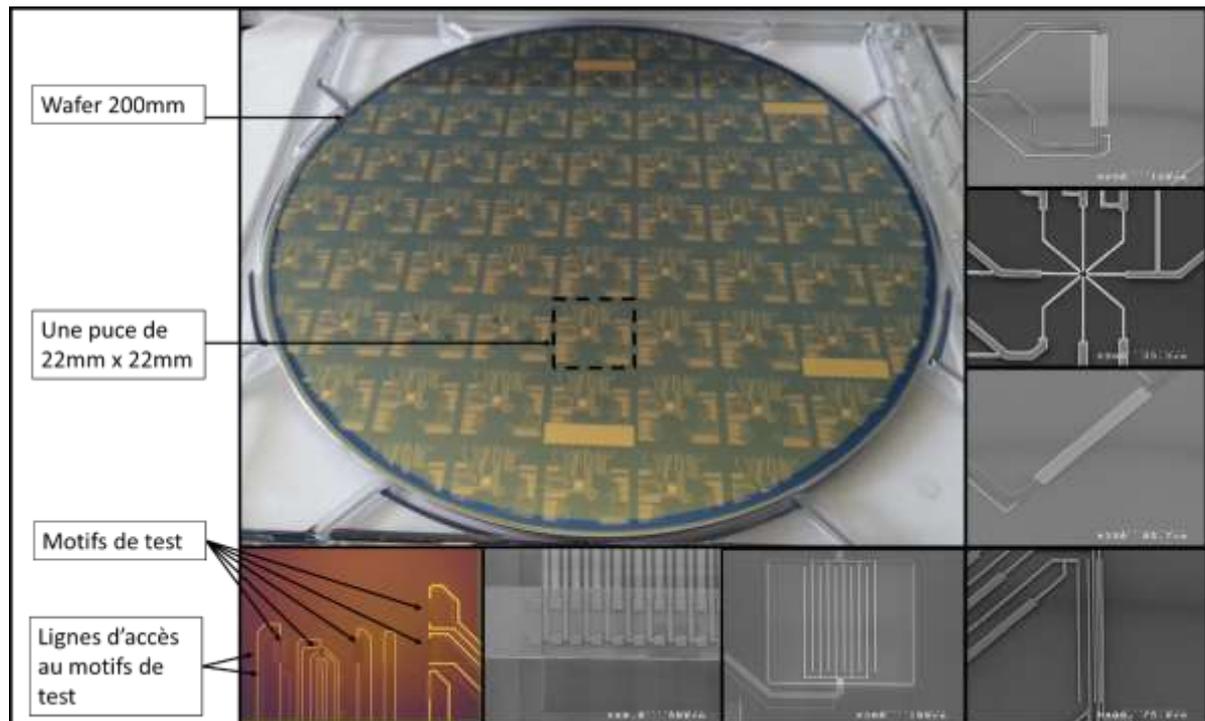
Figure II.24 Flot de fabrication des cavités

Pour fabriquer les cavités nous allons procéder par dépôt, planarisation, photolithographie et gravure. La première étape est donc de déposer un oxyde qui constituera à terme les parois des cavités. Dans notre cas nous avons déposé  $2,6\mu\text{m}$  de TEOS à  $400^\circ\text{C}$ . On dépose un peu plus que la profondeur de cavité désirée car il y aura des pertes de matière lors de la planarisation. Le dépôt de cet oxyde étant conforme on observe une topographie après le dépôt quasi identique à celle présente avant le dépôt. On a donc une topographie comprise entre  $250\text{nm}$  et  $300\text{nm}$ . Pour gommer cette topographie et repartir d'une plaque la plus plane possible on effectue une CMP.

Une fois la planarisation effectuée on réalise une photolithographie avec une résine de  $2\mu\text{m}$  d'épaisseur adaptée à la gravure des cavités de  $2\mu\text{m}$  de profondeur. Cela permettra de ne pas manquer

de résine au cours de la gravure ce qui pourrait créer des défauts de gravure. La gravure est réalisée en deux temps. Une première gravure sèche permet de retirer 1,5 $\mu$ m de TEOS tandis que la seconde gravure humide de 500nm permet d'obtenir une surface quasi plane affleurant les électrodes. Après la gravure une double étape de stripping plasma puis humide permet de retirer les résidus de gravure et la résine restante.

La figure II.25 montre en haut à gauche une photographie d'une plaque terminée avec 41 puces entières. Le reste des images ont été acquises au MEB ou au microscope optique et montrent différents motifs de test électrique. On peut constater que tous les motifs sont conformes aux attentes et que mêmes les plus petits espacements (800nm) ont été correctement réalisés.



**Figure II.25** Photo d'une plaque en fin de fabrication et image MEB ou microscope des différents motifs du masque.

Nous avons donc pour fabriquer les puces développé un flot de fabrication puis réaliser deux niveaux de masque, un contenant les motifs de test et l'autre contenant les cavités. Nous avons ensuite réalisé plusieurs variations technologiques permettant d'avoir des électrodes soit en Au soit en Pt soit une bicouche Au/Ru mais aussi d'avoir plusieurs épaisseurs de couches isolantes. Pour utiliser les puces dans des environnement autre que les testeurs sous pointes nous devons maintenant packager les puces.

### II.3.3. Choix du boîtier et packaging

L'objectif étant de réaliser des tests électriques à l'aide des puces de silicium dans différents équipements tels que des boîtes à gants et des enceintes climatiques dépourvus de pointes de mesure nous devons mettre en boîtier la puce d'assurer la connectique entre les plots de test et des électrodes utilisables dans les différents équipements. Comme explicité dans le chapitre précédent, nous avons choisi de coller les puces de silicium dans un boîtier de type DIP et de relier les électrodes de la puce aux broches du boîtier par « wire bonding ». Pour réaliser cette mise en boîtier il faut donc s'assurer (i) que le collage de la puce de silicium sur le boîtier permet de conduire l'électricité pour pouvoir

utiliser l'électrode de face arrière, (ii) que la colle résiste aux solutions de nettoyage utilisées pour la préparation de surface et le retrait d'objets biologiques et (iii) que le « wire bonding » permette de connecter efficacement la face arrière et la face avant aux broches du boîtier. Nous avons donc dû réaliser différents tests pour valider notre packaging.

### Test de collage

Pour réaliser le collage conducteur nous avons testé plusieurs colles conductrices : l'EPO-TEK® 353NDT et l'EPO-TEK® H20E. A terme, la plateforme de caractérisation électrique devra résister à l'utilisation de solutions permettant de nettoyer les puces avant le dépôt d'objets biologiques et de retirer les objets biologiques des puces pour réutiliser les boîtiers pour d'autres mesures. Nous avons donc testé la résistance de ces deux colles à plusieurs solutions. L'acide sulfurique concentré à 0,5M permettant le nettoyage de la puce afin de retirer toute matière organique ou résidu déposé pendant le packaging avant le dépôt des objets biologiques. On teste aussi l'acétone utilisée après le rinçage des puces à l'eau pour retirer les traces d'eau. Ensuite on teste l'acide nitrique concentré à 2M et le Hellmanex (composé de 15 à 30% de tripotassium orthophosphate) permettant le retrait des objets biologiques. Le tableau II.4 présente les résultats de résistance des deux colles aux différents produits chimiques.

**Tableau II.4 : Stabilité chimique des colles aux différents produits chimiques.**

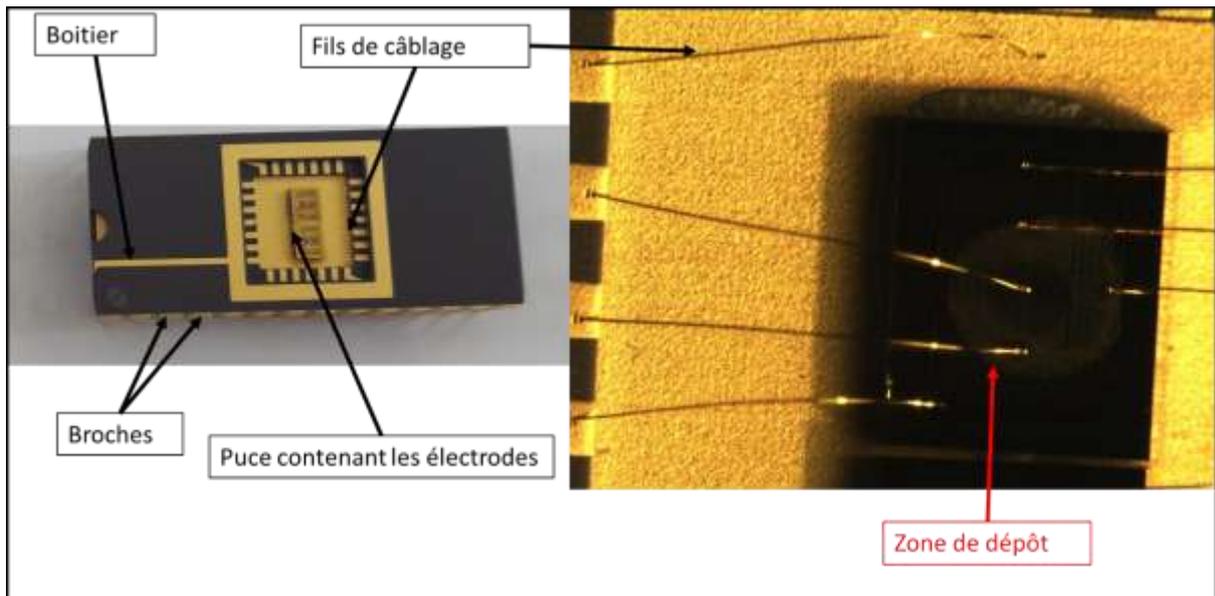
	EPO-TEK® 353NDT		EPO-TEK® H20E	
	1min	30min	1min	30min
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M	✓	✓	✓	✓
Acétone	✓	✓	✓	✓
HNO <sub>3</sub> 2M	<b>Colle dégradé</b>	<b>Colle dégradé</b>	✓	✓
Hellmanex	✓	✓	✓	✓

✓ : colle non affectée

La colle EPO-TEK® 353NDT étant dégradée par l'acide nitrique après seulement 1min nous avons choisi d'utiliser la EPO-TEK® H20E pour sceller la puce contenant les électrodes au boîtier et assurer ainsi une bonne tenue mécanique des puces aux boîtiers.

## Test de câblage

Nous voulons relier les plots de mesure de la puce de silicium aux plots du boîtier de packaging par l'intermédiaire de fins fils d'or. On utilise pour cela une technique où le fil est pressé sur la surface et grâce à l'utilisation d'ultrasons le fil est serti sur les plots. Malheureusement les tests n'ont pas été concluants sur les premiers plots de ruthénium réalisés. Nous n'avons donc pas retenu le ruthénium comme matériau d'électrodes. En revanche le câblage a été réalisé avec succès sur les plots en platine et en or ainsi que sur le fond du boîtier comme le montre la figure II.26.

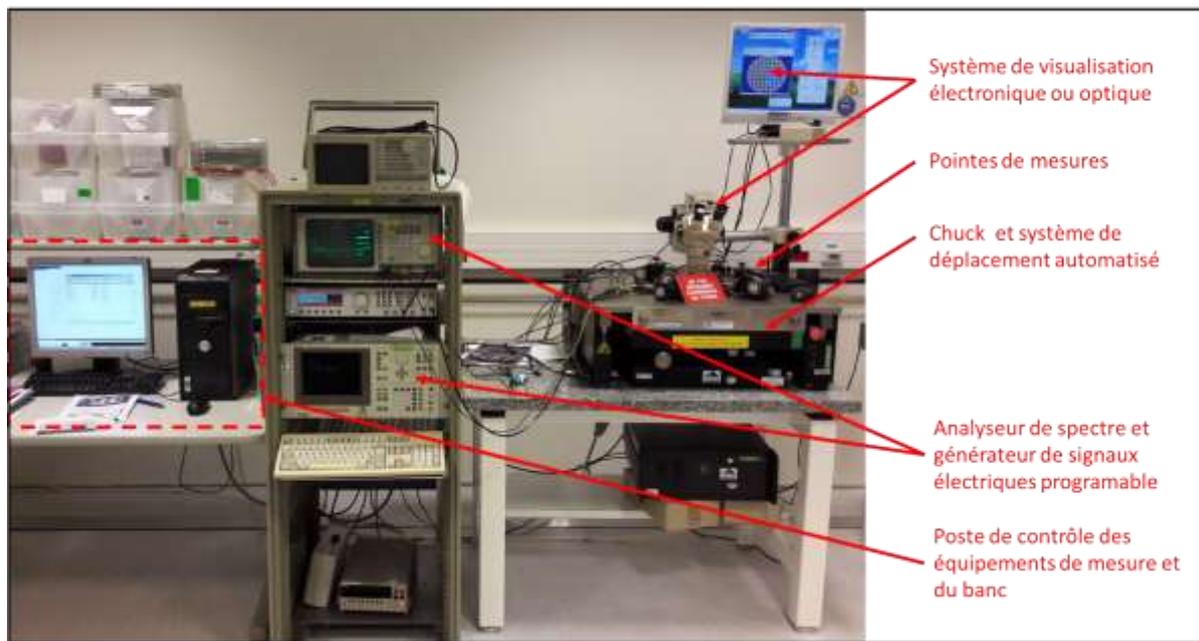


**Figure II.26 Photos d'un boîtier avant et après collage de la puce et câblage filaire l'image de droite fait aussi apparaître le dépôt de fibre réalisé sur la puce.**

### II.3.4. Tests électriques préliminaires de la plateforme de caractérisation

Les premières mesures électriques à effectuer consistent en la vérification du comportement électrique des motifs de test une fois les plaques terminées, à vide (sans aucun dépôt) afin de savoir si (i) les plaques présentent des motifs en court-circuit et (ii) mesurer la résistance des lignes d'accès des différents motifs de test.

Dans un premier temps on s'attarde donc à détecter les éventuels courts-circuits. Les observations morphologiques ne montrent pas de défaut majeur. Pour automatiser au mieux les tests et recueillir un maximum de mesures nous caractérisons les motifs à l'échelle de la plaque entière grâce à une station de test sous pointes automatisé (communément appelé SIAM). Ce type de caractérisations a l'avantage de ne pas nécessiter de découpe des plaques, l'utilisation des plots du masque permet de s'affranchir du packaging. Le dernier avantage est la possibilité de tester toutes les puces rapidement et de faire des mesures statistiques. La figure II.27 est une photo légendée de notre banc de mesure automatisé.



**Figure II.27** Photo du banc de mesure composé d'une station des tests sous pointe avec un support à déplacements automatisé, d'un ordinateur le contrôle et d'un appareil de mesure de courant/tension de marque Agilent possédant 4 bornes de mesures.

Les mesures sont simples, on établit un potentiel de 1V entre 2 électrodes d'un même motif et on mesure le courant circulant entre ces 2 électrodes. On obtient soit un courant négligeable compris entre 1fA et 100fA que l'on peut identifier comme un bruit de mesure indiquant qu'il n'y a pas de contact physique entre les deux électrodes, soit une valeur de courant non négligeable (supérieur au nano ampère) que l'on peut identifier comme la preuve d'un court-circuit entre les deux électrodes. Au vu du nombre considérable de motifs présents sur chacune des plaques (plus d'un millier de paires à tester par puce et 41 puces) nous avons décidé de choisir des motifs critiques sur lesquels les mesures de court-circuit seront réalisées. Nous avons donc testé des motifs avec un espacement de 800nm, 1 $\mu$ m ou 2 $\mu$ m sur chaque puce. Au total près de 10000 mesures ont été faites sur deux plaques et seulement huit courts circuits ont été trouvés. Nous avons donc conclu que la fabrication des électrodes s'était déroulée comme attendu.

Après avoir validé l'empilement technologique via l'étude des courts-circuits, on s'intéresse maintenant aux résistances de lignes des différents motifs de test électrique. Même si beaucoup de motifs de caractérisation électrique de notre masque permettent de faire des mesures quatre pointes et donc de s'affranchir des résistances de ligne, il existe aussi sur notre masque des motifs deux pointes. Il est donc important de mesurer ces résistances de ligne pour pouvoir retirer cette inconnue des futurs calculs de résistivité de la fibre. Pour calculer les résistances on effectue des mesures de courant à tension fixe sur 2 lignes d'une même électrode, comme le permettent les motifs dits 4 pointes. La figure II.28 montre schématiquement la mesure réalisée pour faire un calcul de résistance de ligne.

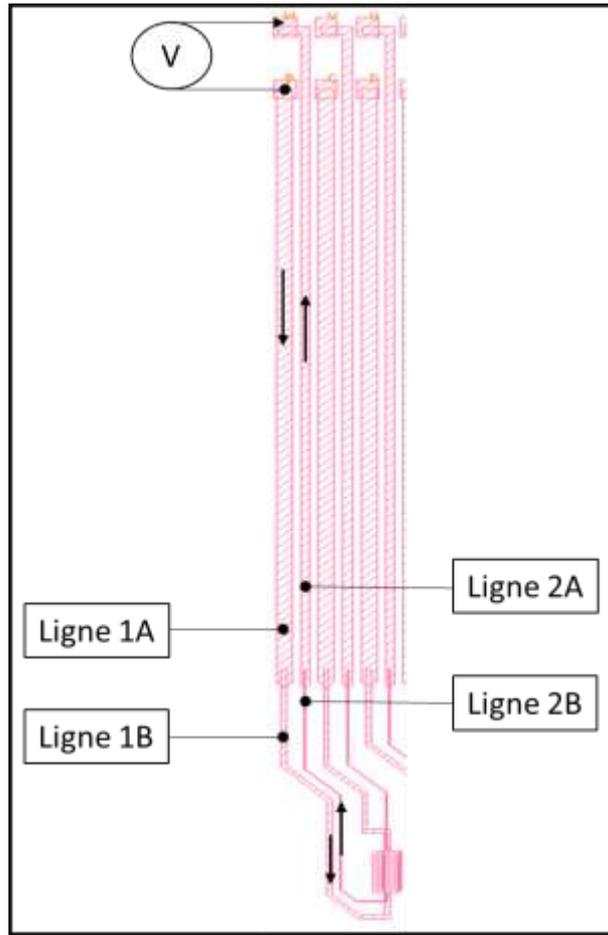


Figure II.28 Calcul des résistances de ligne sur un motif 4 points.

Théoriquement on peut calculer la résistance d'une ligne de matériau avec la formule suivante :

$$R = \rho \times \frac{L_{\text{ligne}}}{S_{\text{ligne}}} \quad (\text{II.2})$$

Où  $\rho$  est la résistivité linéique en ( $\Omega \cdot \text{m}^{-1}$ ),  $L_{\text{ligne}}$  est la longueur de la ligne en (m) et  $S_{\text{ligne}}$  la section de la ligne en ( $\text{m}^2$ ).

Si la ligne de métal dont on cherche à déterminer la résistance électrique est composée de plusieurs tronçons possédant des sections différentes, on peut la considérer comme la mise en série de plusieurs lignes unitaires de sections différentes. Dans notre cas et comme on peut le voir sur la figure II.25 la ligne reliant les 2 plots de caractérisation peut être considérée comme une mise en série de 4 tronçons de largeurs variables. On aura donc :

$$R_{th} = R_{1A} + R_{1B} + R_{2A} + R_{2B} \quad (\text{II.1})$$

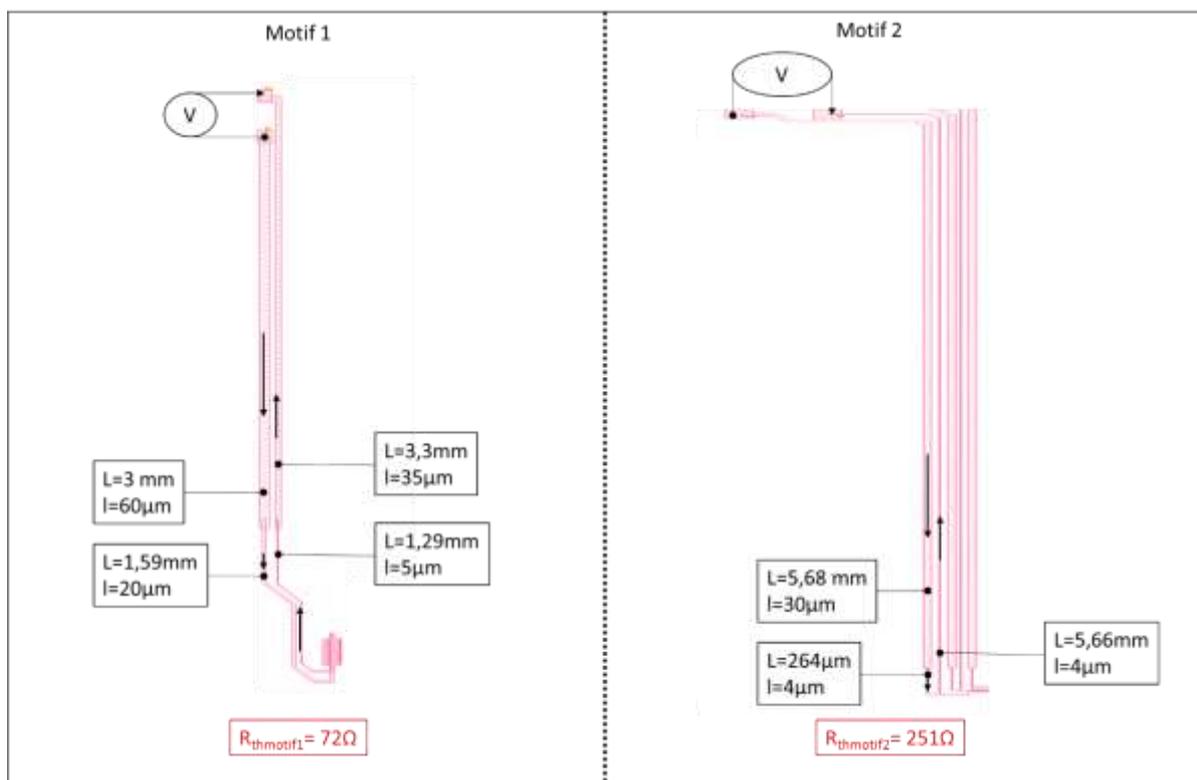
En utilisant la formule II.1 on obtient donc :

$$R_{th} = \rho_{au} \times \frac{L_{\text{ligne1A}}}{S_{\text{ligne1A}}} + \rho_{au} \times \frac{L_{\text{ligne1B}}}{S_{\text{ligne1B}}} + \rho_{au} \times \frac{L_{\text{ligne2A}}}{S_{\text{ligne2A}}} + \rho_{au} \times \frac{L_{\text{ligne2B}}}{S_{\text{ligne2B}}} \quad (\text{II.3})$$

La section traversée par le courant,  $S_{\text{ligne}}$ , peut être décomposée comme le produit de sa hauteur  $H$  et de sa largeur  $l$ . Si on suppose que l'épaisseur est constante sur toute la ligne, comme c'est normalement le cas après notre dépôt plein plaque, on peut décomposer la résistance totale comme suit :

$$R_{th} = \frac{\rho_{Au}}{H_{\text{ligne}}} \times \left( \frac{L_{\text{ligne1A}}}{l_{\text{ligne1A}}} + \frac{L_{\text{ligne1B}}}{l_{\text{ligne1B}}} + \frac{L_{\text{ligne2A}}}{l_{\text{ligne2A}}} + \frac{L_{\text{ligne2B}}}{l_{\text{ligne2B}}} \right) \quad (II.4)$$

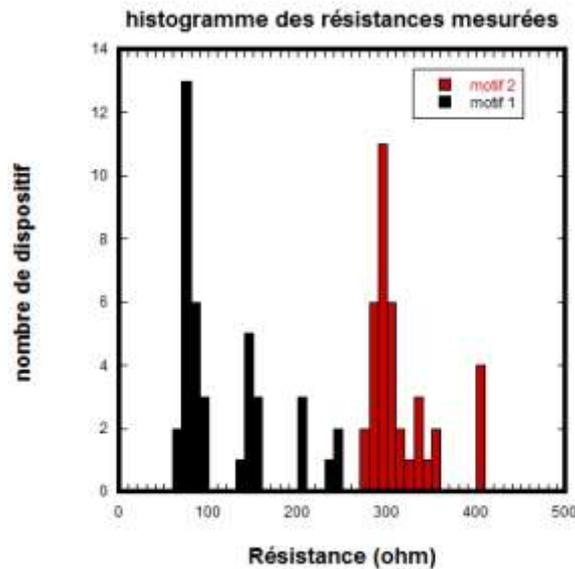
On sait que l'Au déposé sur nos plaques à une résistivité de  $3 \times 10^{-8} \Omega \cdot m^{-1}$  et que l'épaisseur du dépôt d'Au est de 200nm. A l'aide de la formule II.4 et des valeurs géométriques des lignes extraites du dessin du masque on peut donc calculer la résistance théorique des lignes d'accès aux électrodes. La figure II.26 montre deux motifs choisis pour le calcul théorique de résistance de ligne. Les cotes de longueur et de largeur des différentes lignes ainsi que les résistances de ligne théoriques calculées sont précisées sur la figure II.29. On obtient des résistances théoriques de  $72\Omega$  pour le motif 1 et de  $251\Omega$  pour le motif 2.



**Figure II.29** Détail morphologique des motifs 1 et 2 avec les côtes des différents tronçons et le résultat de calcul de résistance.

On doit maintenant comparer ces calculs théoriques avec des mesures expérimentales. Pour cela on applique 1V aux bornes des électrodes choisies et on mesure le courant induit. La figure II.30 montre les résistances mesurées pour ces deux motifs pour lesquels on a calculé théoriquement les résistances de ligne. On remarque sur cette figure que la valeur de résistance est centrée sur  $75\Omega$  pour le motif 1 (par rapport au  $72\Omega$  calculé) et sur  $305\Omega$  pour le motif 2 (par rapport au  $251\Omega$  calculé). En s'attardant sur la répartition des mesures réalisées pour le motif 2 on remarque que plus de la moitié des valeurs est comprise entre  $290\Omega$  et  $310\Omega$ . Il y a quelques valeurs aberrantes mais dans l'ensemble on obtient des variations facilement explicables par des variations de dimension. Prenons le cas du motif 2. Si dans le calcul on fait varier la largeur ou l'épaisseur des lignes de 5%, c'est-à-dire un écart de  $\pm 20\text{nm}$  pour des lignes de  $4\mu\text{m}$  de large, la résistance théorique varie entre  $239\Omega$  et  $264\Omega$ . Un petit

écart de cote sur les lignes peut donc expliquer un écart de 25  $\Omega$ . On observe donc, dans les mesures, une variation de résistance normale. Cela peut être imputable à des inhomogénéités de réalisation entre centre de plaque et bord de plaques pendant les étapes de fluage et de gravure.



**Figure II.30 Répartition statistique des résistances mesurées pour les motifs 1 et 2 sur différentes puces (les 4 points aberrants ne sont pas représentés).**

La première conclusion est que la résistance mesurée et la résistance théorique sont proches. Nous avons répété ces calculs pour plusieurs autres motifs en trouvant à chaque fois des résultats semblables à ceux présentés plus haut. Ceci nous permet de dire que le calcul, bien qu'imparfait, est assez fidèle aux mesures. Nous pouvons donc calculer théoriquement les résistances de ligne des motifs dits « 2 pointes » sans que l'erreur générée n'influence réellement les résultats.

Pour obtenir les valeurs des résistances de lignes on peut donc soit utiliser la morphologie des électrodes sur le masque et un calcul théorique, soit mesurer la résistivité des lignes. Les mesures ne peuvent pas être exploitées directement. En effet lors de la mesure des résistances de ligne on utilise une ligne de courant et une ligne de tension de nos motifs 4 pointes. Pourtant lors des mesures sur les objets biologiques on va utiliser seulement 2 lignes de tension moins résistive. Pour une mesure avec le motif 1 on utilise normalement 2 lignes de morphologie semblable à la ligne 1, les moins résistives. Pour connaître la résistance induite par cette ligne on doit donc l'extraire de la résistance totale théorique ou mesurée. Dans notre cas la résistance théorique de la ligne 1 du motif 1 est de 19,4  $\Omega$  et celle de la ligne 2 est de 52,8  $\Omega$ . La ligne 1 représente 26,9% de la résistance de ligne.

Nous avons réalisé ces calculs/mesures sur l'ensemble des lignes du masque. La figure II.31 montre les résistances de ligne de plusieurs motifs. D'après les premières mesures électriques faites sur des fibres amyloïdes on voit que l'ordre de grandeur des résistances de lignes est très en dessous de l'ordre de grandeur de la résistance de la fibre elle-même. On sait donc que ces valeurs de résistance sont en accord avec l'application qu'on en fait car les électrodes ne limiteront pas le courant pouvant passer dans les fibres. Sur notre masque la ligne la plus résistive mesure 6300 $\mu\text{m}$  de long pour une résistance de 436 $\Omega$  tandis que la ligne la moins résistive mesure 4200 $\mu\text{m}$  pour une résistance totale de seulement 33 $\Omega$  car les lignes sont plus larges.

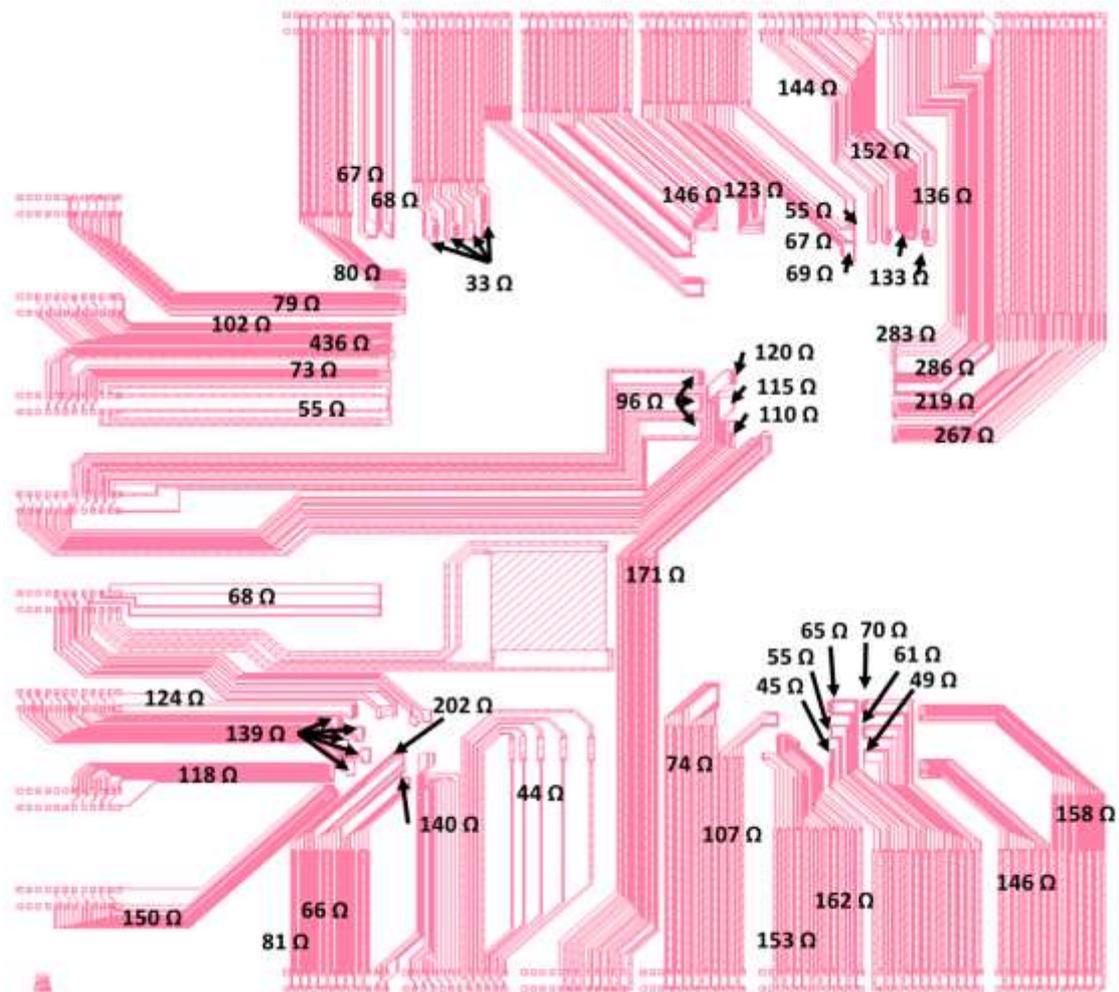


Figure II.31 Résistances de ligne calculés ou mesurée pour tous les motifs de tests électriques.

### II.3.5. Vérification de l'impact de la mise en boitiers et de l'environnement de mesure

Il a été montré que les fibres amyloïdes conduisent mieux l'électricité lorsqu'elles sont dans un environnement a fort taux d'humidité ( $HR > 50\%$ ) [ALT15]. C'est pour cela que nous voulons étudier le comportement électrique des fibres dans des enceintes climatiques. Avant de réaliser des mesures avec des objets biologiques nous devons caractériser les boitiers à vide (sans dépôt) dans une atmosphère a fort taux d'humidité et a taux d'humidité faible, le but étant de voir si la présence d'eau en suspension dans l'air crée des chemins de conduction parasites entre les électrodes ou entre la face avant et la face arrière de la puce. La figure II.32 montre une image du montage équivalent à notre montage boitier/puce avec les différents points de mesures. La figure II.33 montre le comportement électrique du drain et de la grille (face arrière) de notre puce mise en boitier lorsqu'on applique une tension de drain variable entre  $V_d = -1,5V$  et  $V_d = 1,5V$  et une tension de grille  $V_g = 0V$ . Avec ce type de mesure dans le cas de la forte humidité, on s'attend à avoir des courants du même ordre de grandeur que le niveau de bruits (entre  $1E^{-13} A$  et  $1E^{-15} A$  selon l'équipement et le câblage) si l'eau ne crée pas de courts circuits parasites ou un niveau de courant égale à  $10mA$ , c'est-à-dire la valeur de la compliance de notre appareil si l'eau fait au moins un court-circuit. Dans le cas de la faible humidité on s'attend à mesurer du bruit pour le courant de grille et de drain.

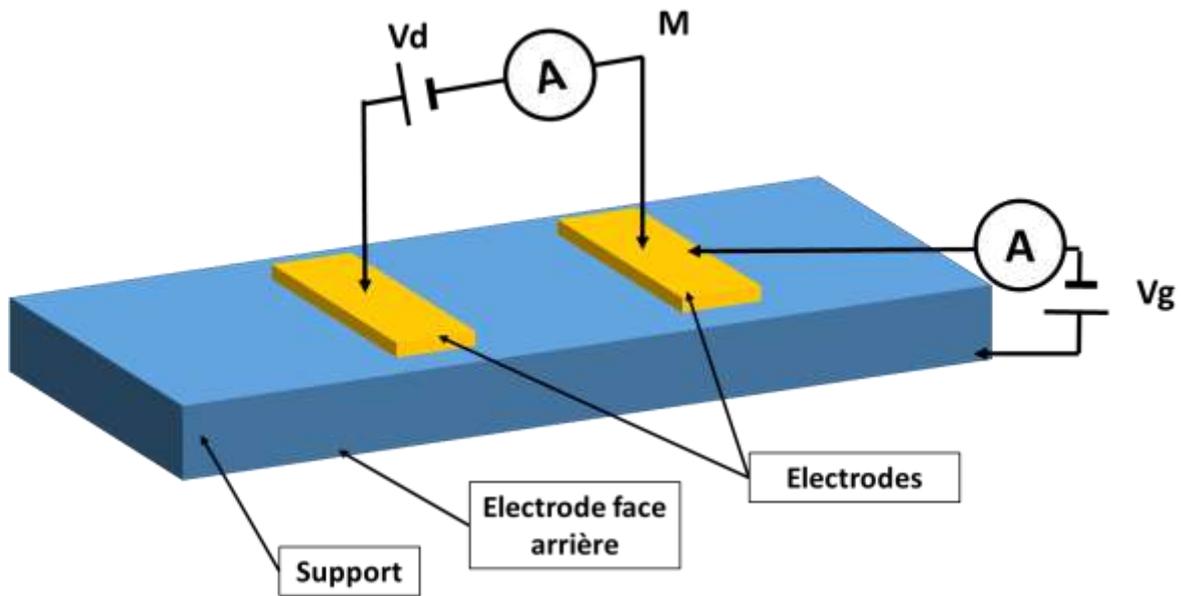


Figure II.32 Schéma de polarisation équivalent à notre mesure

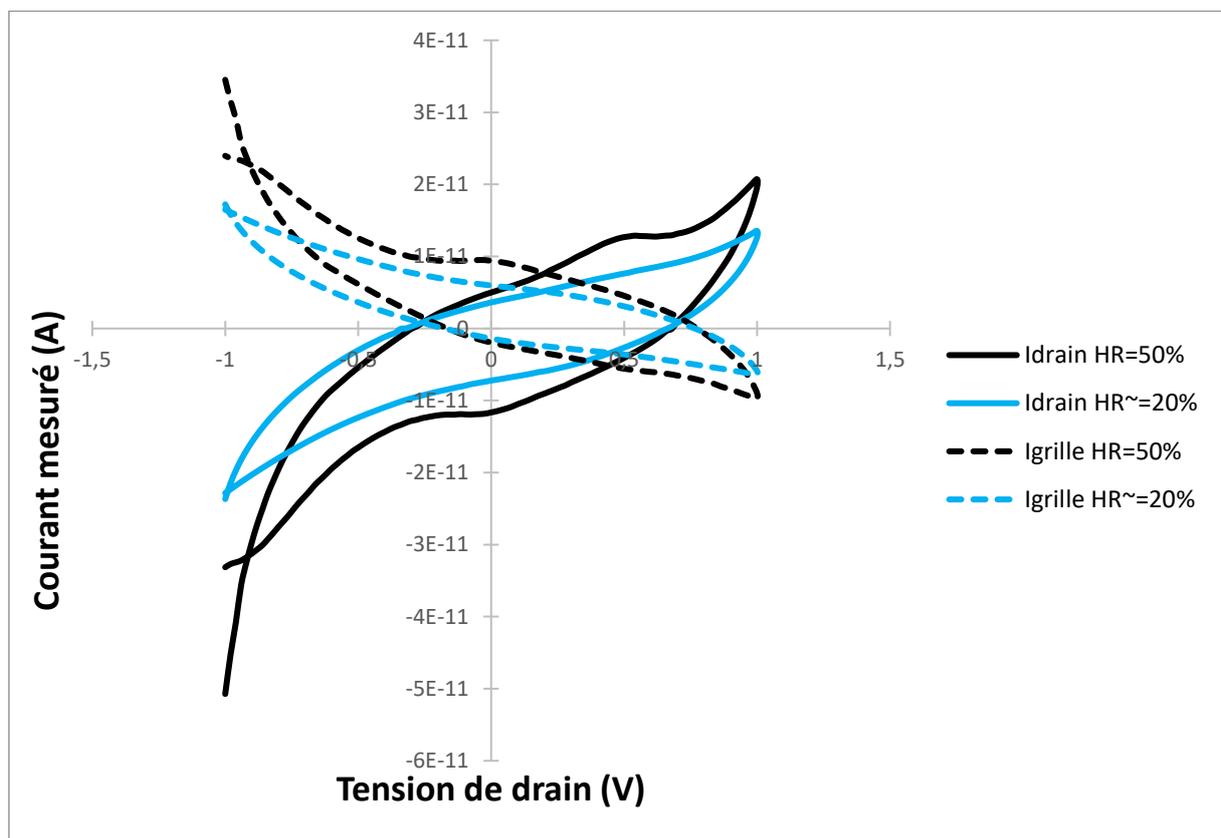
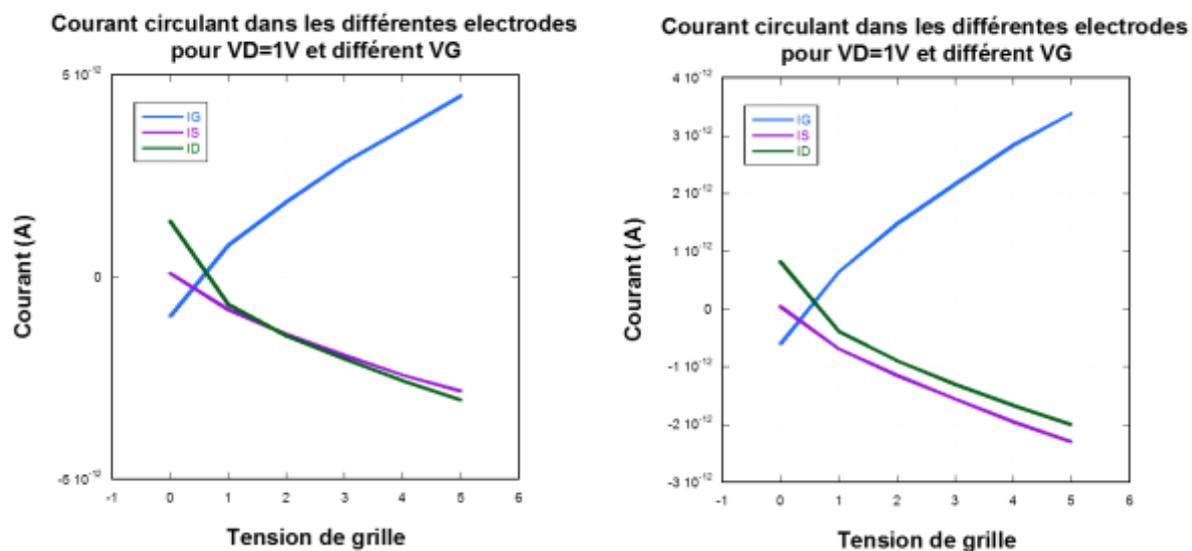


Figure II.33 Courants de drain et de grille pour différentes tensions de drain avec ou sans humidité relative (HR)

On note plusieurs points importants sur ces courbes. Premièrement on constate que les courants de drain et de grille mesurés ne sont pas dans les gammes attendues car ils sont plus importants que la valeur du bruit et plus faible que la compliance. On remarque aussi que le courant de drain varie en fonction de la tension de drain est décrivant un effet hystérésis et que le courant de drain à  $V_d=0V$  n'est pas nul. Le dernier point remarquable est le fait que le courant de drain et le

courant de grille soit symétrique par rapport à l'axe des abscisses s'ils étaient le reflet l'un de l'autre. Le fait que le courant de drain et de grille soient égaux en valeur absolue tant à croire qu'il existe une conduction parasite entre la face avant et la face arrière de nos puces. Cette conduction n'est pas purement résistive car le courant est non nul à  $V_d=0V$ , est que l'effet hystérésis est caractéristique des inductances et des capacités.

Ces résultats de mesure peuvent provenir de plusieurs facteurs comme le dépôt de colle mal gérée lors de la mise en boîtiers, ou un mauvais nettoyage des boîtiers avant la mesure ou encore un problème de connectique lors du wire bonding. On peut écarter l'hypothèse que cette connexion soit due à l'atmosphère à fort haut taux d'humidité car elle apparait aussi lors de la mesure en environnement sec. Un défaut dans le collage pourrait dans le cas où la colle est disposée sur la tranche de la puce créer cette conduction parasite. Pour confirmer ou infirmer ces hypothèses nous avons réalisé des tests électriques sur d'autres boîtiers en prenant soin de ne pas avoir de colle conductrice sur la tranche des puces et en faisant plusieurs cycles de nettoyage à base d'acide et d'acétone. Pour attester de la liaison électrique entre la face avant et la face arrière nous réalisons cette fois des mesures en faisant varier la tension appliquée entre la face avant et la face arrière. On applique en tension  $V_d=1V$  et on fait varier la tension de face arrière entre  $V_g=0V$  et  $V_g=5V$ . On réalise ces mesures en atmosphère pauvre en humidité sans dépôt d'objet biologique en relevant les courants circulant dans les deux électrodes en face avant et dans l'électrode de face arrière. La figure II.34 montre les mesures réalisées sur deux dispositifs.



**Figure II.34 Mesures sur 2 dispositifs du courant de drain, de source et de grille pour une tension de grille variant de 0V à 5V et une tension de drain fixe égale à 1V. Mesures réalisées à faible taux d'humidité (environ 20%) et sur des dispositifs sans dépôts.**

Pour être certain du niveau de bruit nous avons réalisé une mesure test sur un boîtier vide. Cette mesure donne un niveau de bruit égal à environ  $2E^{-14}$  A. On remarque sur ces courbes que les courants mesurés sont plus importants que le niveau de bruit mesuré. Une autre chose remarquable sur ces courbes est le fait que  $|I_g| = |I_d + I_s|$  et que les courants sont proportionnels à la tension de grille appliquée en face arrière. Après avoir réalisé des mesures complémentaires sur d'autres boîtiers et d'autres électrodes on constate que les niveaux de courant peuvent varier d'un ordre de grandeur mais sont toujours similaires. Ayant écarté la possibilité que ces conductions parasites viennent du collage ou du nettoyage nous avons décidé de faire des mesures sur des plaques n'ayant pas encore

été collées. Le but est de savoir si des phénomènes de conduction parasites entre face avant et face arrière sont visibles avant la mise en boîtier. Pour cela on a réalisé des mesures sur des plaques non découpées et n'étant jamais sorties de salle blanche à l'aide d'un équipement de mesure automatique (SIAM). L'utilisation du SIAM a pour avantage de pouvoir réaliser de nombreuses mesures en environnement contrôlé dans un temps court. L'ensemble des mesures réalisées étant semblable nous avons décidé de n'en représenter qu'un petit échantillon par soucis de clarté. Les mesures consistent en la mesure des courants  $I_d$  et  $I_s$  circulant au sein des électrodes de face avant et  $I_g$  le courant circulant dans la pseudo électrode de face arrière. Pour cela on impose une tension  $V_d=3V$  entre les électrodes de face avant d'une tension entre la face avant et la face arrière  $V_g=0V$ . La figure II.35 montre une répartition des niveaux de courant sur les deux électrodes de face avant et la grille de face arrière pour ces mesures choisies pour leurs représentativités sur plusieurs dizaines de motifs réparti sur toute la plaque.

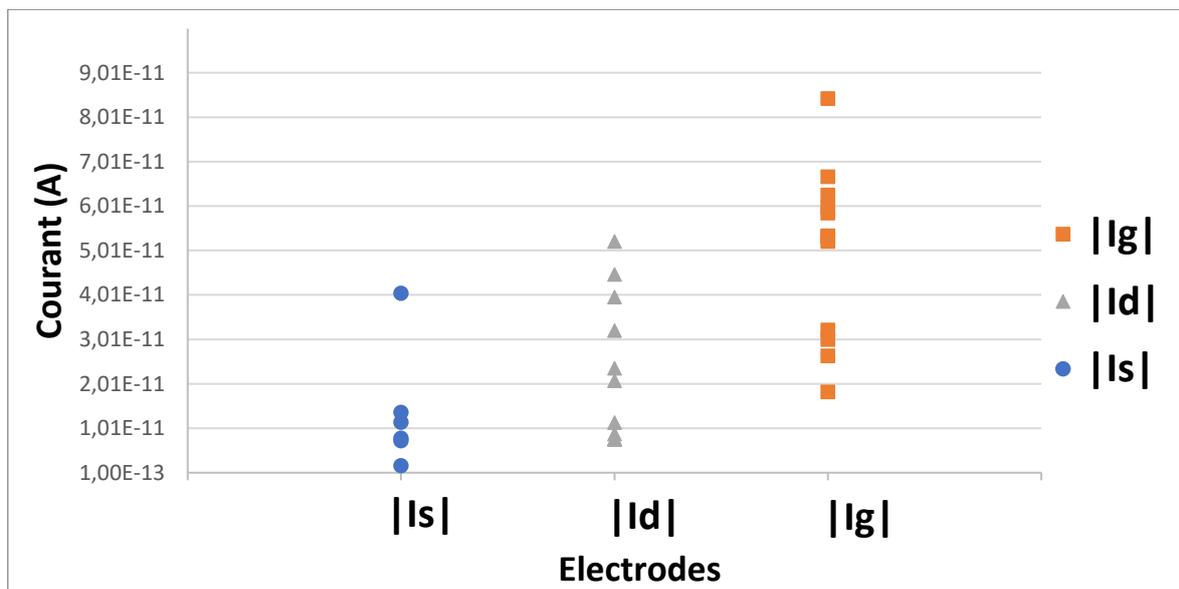


Figure II.35 Mesures de courant de drain, de source et de grille pour  $V_g=0V$  et  $V_d=3V$

On remarque qu'ici aussi il existe une conduction parasite entre la face avant et la face arrière. Ces mesures montrent donc que c'est bien la puce de silicium seule qui est le siège des conductions parasites. Il faut maintenant identifier la source de ces conductions et savoir si malgré ces courants parasites on peut mener des études sur le comportement électrique des fibres amyloïdes.

### II.3.6. Analyses des causes du dysfonctionnement électrique

En analysant les mesures présentées sur la figure II.32 on se rend compte que l'oxyde servant d'isolant laisse passer du courant. On se pose la question de savoir si les caractéristiques intrinsèques de cet isolant correspondent au comportement mesuré ou si les valeurs de résistance obtenues ne correspondent pas à l'isolant de l'empilement.

Les causes de cette conduction parasite peuvent être la présence de charge d'interface à l'interface Silicium/ $SiO_2$  ou  $Ti/SiO_2$  ou alors la diffusion d'atome d'or dans l'oxyde et/ou le silicium.

Pour confirmer ou infirmer la présence de charge d'interface nous avons décidé de réaliser un recuit de type « forming gas » sur les plaques ayant servi à réaliser les mesures de la figure II.35. En

effet le recuit forming gaz est une technique bien connue pour faire disparaître les charges d'interface. Nous avons réalisé un recuit à 300°C pendant 30 minutes sous atmosphère  $N_2H_2$ . La figure II.36 montre un comparatif des courants de grille sur des dispositifs avant et après le recuit. On remarque que le recuit n'a rien changé et que des fuites sont toujours présentes après le recuit. Il semble donc que l'hypothèse des charges d'interface ne soit pas la bonne ou pas l'unique cause des fuites. Ces courants peuvent donc être dus à une diffusion d'atome d'or qui participera à la conduction parasite.

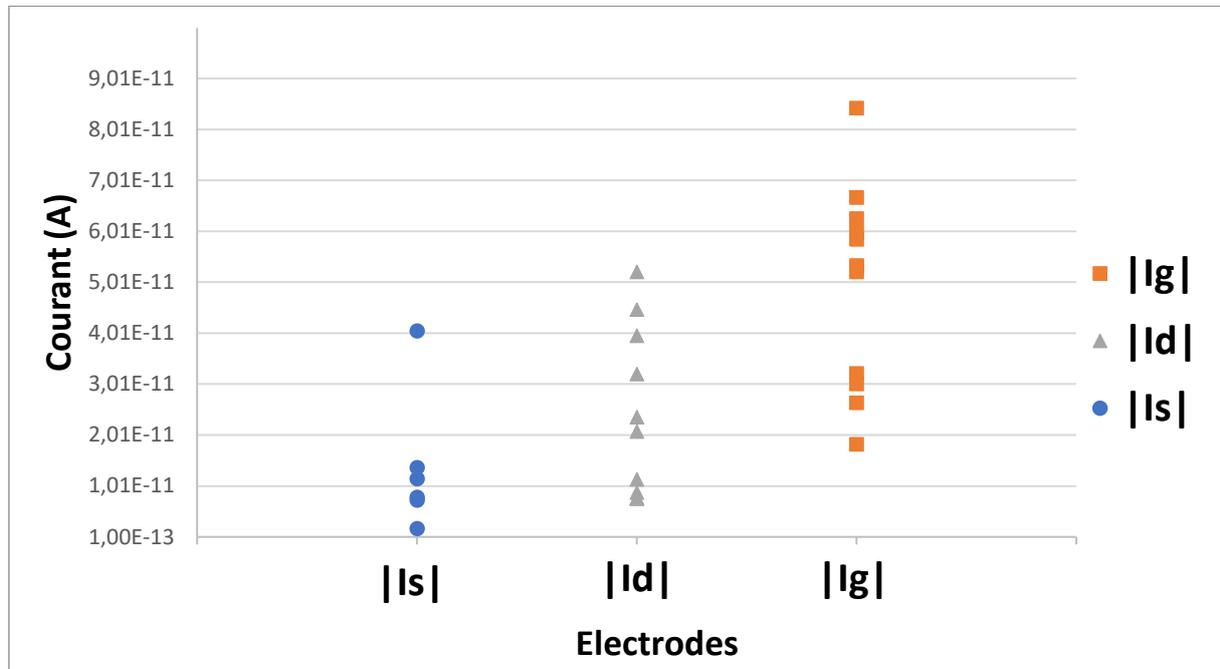
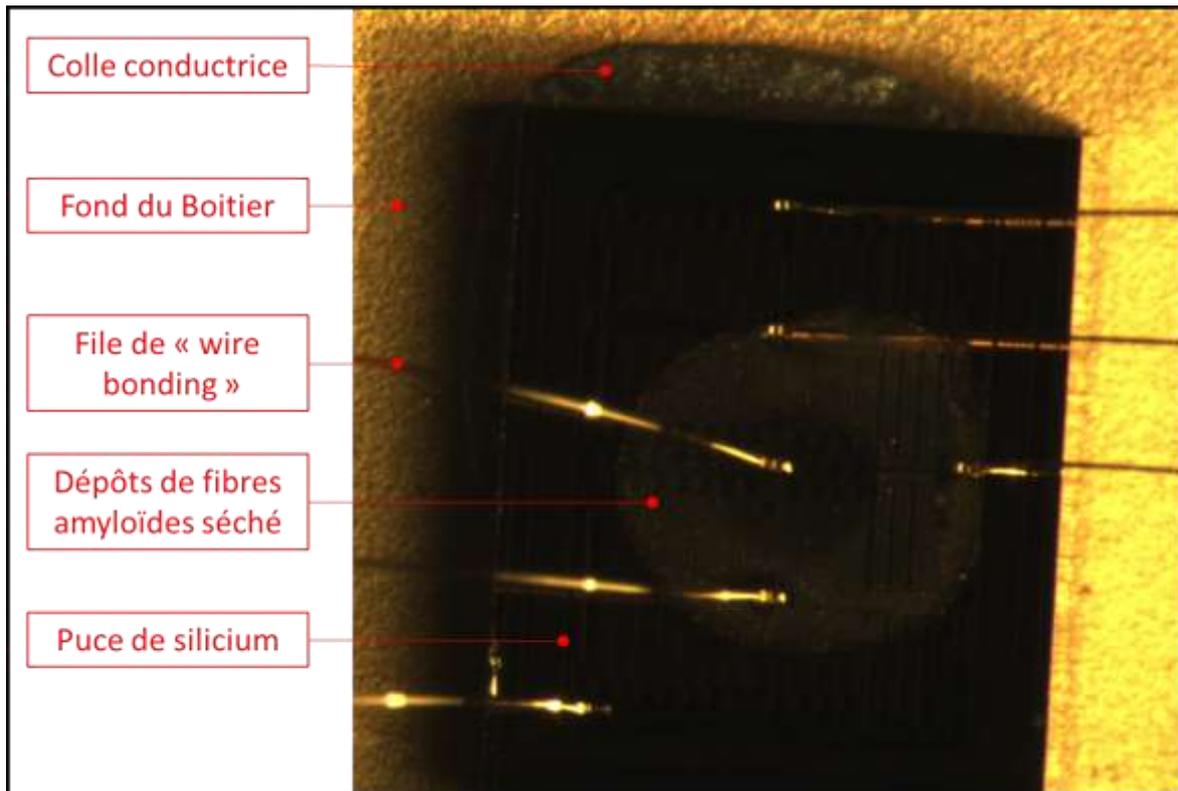


Figure II.36 Mesures de courant de drain, de source et de grille pour  $V_g=0V$  et  $V_d=3V$

### II.3.7. Mesures du comportement électrique de la fibre amyloïdes sous forme de film.

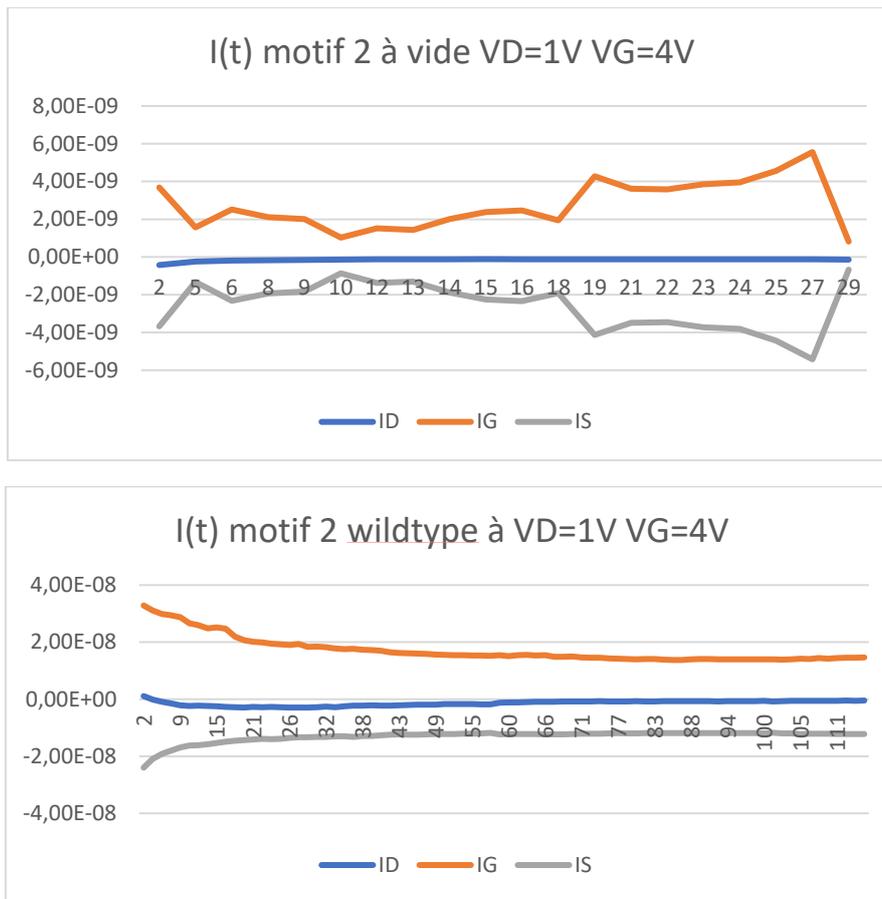
Malgré la présence de courants parasites on essaie de voir si une étude électrique peut-être conduite. En effet si le niveau des courants parasites reste faible devant celui traversant les fibres amyloïdes, on pourra les considérer les premiers comme des fuites sans importance. En revanche si le niveau du courant de conduction parasite est du même ordre de grandeur que les courants utiles (traversant les fibres) il faudra trouver une alternative de fabrication pour rendre nos puces utilisables.

Pour réaliser une mesure électrique des fibres amyloïdes nous avons déposé  $1\mu L$  de solution contenant des fibres a  $pH=7$  dans nos boîtiers. La figure II.37 montre une image microscope d'un dépôt réalisées sur nos dispositifs de caractérisation.



**Figure II.37 Photo d'un dépôt réalisés sur la puce d'une plateforme de caractérisation montrant les différents éléments de packaging.**

Les fibres ont montré des preuves de conduction électrique dans des atmosphères a fort taux d'humidité. On réalisera donc nos mesures dans une enceinte climatique réglé à 70% d'humidité. La figure II.38 montre les mesures réalisées sur de nouveaux boitiers avec et sans fibre amyloïdes.



**Figure II.38 Mesures des courants de drain, de source et de grille pour  $V_g=4V$  et  $V_d=1V$  pour le même boîtier avec et sans dépôt de fibre amyloïdes**

Nous avons testé plusieurs techniques pour augmenter le courant de conduction afin de réduire la part de fuite. Nous avons par exemple augmenté de l'humidité, augmenté le nombre de fibres en réalisant des dépôts successifs, nous avons aussi changé le type de conformation des fibres (changement du pH) enfin nous avons travaillé sur différents types de mesures. Malgré ces différentes tentatives nous ne sommes jamais arrivés à avoir des courants de fuite négligeables par rapport aux courants traversant les fibres. En effet les mesures faites sur les dispositifs en carbone vitreux montrent une conduction fonction de l'humidité mais aussi un impact non linéaire de la tension de polarisation sur le courant traversant les fibres. Nous aurions voulu étudier l'impact de la distance inter électrode sur la conduction des fibres. Une expérience importante devait aussi être menée pour comprendre l'impact d'un effet de champ sur le comportement électrique des fibres amyloïdes pour cela nous devons polariser la face arrière et la face avant indépendamment l'une de l'autre. Il est donc primordial que l'isolant joue pleinement son rôle pour ne pas influencer la mesure. Dans l'état nos dispositifs de test sont donc inutilisables pour faire de la caractérisation électrique fine. Malgré que les mesures ne soient pas exploitables nous avons pu apercevoir certains phénomènes de conduction intéressante nous poussant à vouloir continuer à fabriquer de nouveaux dispositifs de tests électriques en réglant ce problème de conduction parasite. Pour cela plusieurs options ont été envisagées pour améliorer les puces sur lesquelles nous fabriquons les électrodes. Une amélioration sur l'épaisseur et la nature de la couche isolante peut être envisagée. On pourrait augmenter l'épaisseur d'oxyde ou encore utiliser une bicouche composée d'un oxyde de silicium et d'un matériau à plus haute permittivité comme l'oxyde d'hafnium ( $HfO_2$ ), le dioxyde de zirconium  $ZrO_2$ , le dioxyde de titane ( $TiO_2$ )

ou encore l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La seconde piste serait de d'intercaler une couche barrière a la diffusion de l'Au entre l'oxyde et l'Au. Certaines études montrent que le tungstène pourrait jouer ce rôle de barrière sans que l'on sache si dans notre application ou toute diffusion même minime peut être fatale au dispositif [NOW82]. L'idée de mettre plusieurs couches barrières comme un empilement Ti/TiN/WSi pourrait aussi faire sens mais des études devront être faites pour confirmer ou infirmer la diffusion de l'or à travers ce type de multicouche. La dernière option serait de refaire des dispositifs avec des électrodes en Pt ou Ru. Ceci a l'avantage de ne pas nécessiter de nouveaux développements car la première génération de puces a été fabriquée avec du Pt ou une bicouche Au/Ru. En effet nous avons abandonné ces matériaux pour la fabrication des puces avec le masque présenté dans ce chapitre pour réduire le nombre de variables de fabrication. Malgré tout l'ajout d'une ou plusieurs couches ne devrait pas poser de problème lors de la gravure IBE à condition que l'épaisseur de résine soit suffisante. La seconde façon d'éviter ces problèmes serait d'utiliser un autre type de substrat mais il sera alors difficile d'arriver à réaliser des électrodes micrométriques avec la même précision et le même rendement que nous avons obtenus via la fabrication en salle blanche sur substrat silicium.

## II.4. Conclusion

Nous avons vu que les nanofils biologiques pouvait, par leurs caractéristiques intrinsèques dimensionnelles et fonctionnelles, être de bons candidats pour répondre à des défis de l'électronique dans le domaine des capteurs et des interconnexions notamment. Malgré le fait que ces objets soient bien connus par les biologistes et les chimistes ils ne sont la plupart du temps pas assez étudiés d'un point de vue électrique. C'est le cas par exemple des fibres amyloïdes Red-het qui sont de bonnes candidates à l'intégration en électronique car elles conduisent l'électricité mais qui n'ont pas encore été caractérisées électriquement avec précision. Grâce à une analyse des contraintes et des objectifs liés à la caractérisation électrique des objets biologiques nous avons pu concevoir un cahier des charges clair de nos dispositifs de tests. Pour les étudier nous avons donc choisi de concevoir une plateforme de caractérisation biostable compatible avec des environnements de mesures divers (banc de test automatisés, en enceinte climatique ou en boîte à gants) et dans des conditions de mesures diverses (environnement sec ou humide, sous atmosphère contrôlé etc.). Pour réaliser ces caractérisations électriques fines nous voulions profiter des avantages de la fabrication en salles blanches. Notamment pour les dimensions micrométriques difficilement accessibles autrement mais aussi pour garantir une fabrication robuste et fiable. Pour cela nous avons conçu un masque contenant différents motifs de caractérisation comme des électrodes à gap variable ou des électrodes interdigitées permettant d'accéder à des propriétés de conduction électrique comme la résistance linéique, la résistance de contact, le type de conduction mise en jeu. La pertinence et le caractère inventif de ce masque ainsi que les procédés de fabrication ont fait l'objet d'un brevet portant notamment sur les électrodes interdigitées et l'utilisation de ruthénium. Ce masque est dessiné pour favoriser les mesures en voie humide et un second masque permettant la fabrication de cavités à l'aplomb des motifs de test a été réalisé. Nous avons ensuite développé un flot de fabrication nous permettant, à partir de plaque de silicium vierge, de concevoir des puces contenant des électrodes en Au de dimensions micrométrique en face avant et une pseudo électrode de contrôle en face arrière. Nous avons fabriqué avec succès deux générations de puces, la première pour développer le flot de fabrication pendant six mois pendant que nous dessinions le masque et ensuite une seconde génération de puces, fabriquées en trois mois, avec le nouveau masque et les cavités. Les mesures préliminaires ont montré que nous avons fabriquer des puces contenant tous les motifs avec une répétabilité très importante. Nous avons pu ensuite assembler notre plateforme de caractérisation d'objets biologiques en prenant soin d'utiliser des supports permettant la mesure dans différents équipements et le dépôt manuel d'objets biologiques sur les électrodes de caractérisation. Les mesures des boitiers ont montré que des fuites entre la face avant et la face arrière des puces de silicium ne permettaient pas de faire une étude électrique fine des fibres amyloïdes. Différentes hypothèses ont été formulées quant à la provenance de ces fuites mais sans que l'on puisse déterminer de manière certaine leur provenance. La piste la plus crédible étant la diffusion d'atome d'Au dans la couche isolante car les pistes liées à une mauvaise fabrication ou à des charges à l'interface Oxyde Silicium ont été écartées. Des modifications de l'empilement et des matériaux utilisés devraient pouvoir permettre de garantir l'isolation des électrodes de face avant et de la face arrière. On pourrait par exemple utiliser une couche isolante plus épaisse ou une bicouche contenant un matériau à forte permittivité. L'autre option serait d'ajouter une couche barrière à la diffusion mais pour l'instant aucune barrière n'est connue pour l'Au. La dernière option serait donc de fabriquer de nouvelles puces avec des électrodes en platine ou en ruthénium comme la première génération de puces mais en utilisant le nouveau masque.

## -Chapitre 3-

Conception et fabrication d'un capteur à base de nanofils de silicium co-intégré avec un circuit CMOS d'adressage

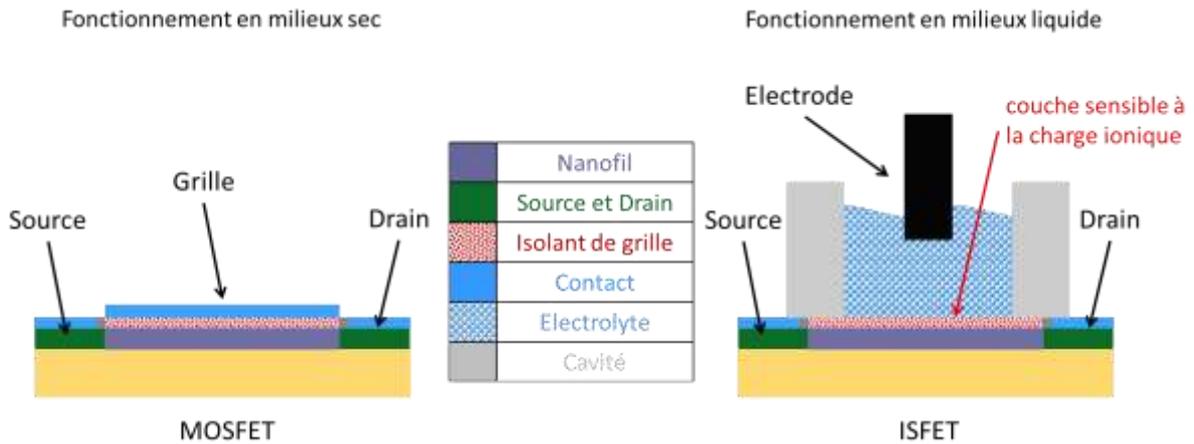
### III. Conception et fabrication d'un capteur à base de nanofils de silicium co-intégrés avec un circuit CMOS d'adressage

Pour rappel l'objectif de cette thèse est de proposer une l'architecture de capteur hybride biologique/électronique à base de nanofils de silicium fonctionnalisés. Pour cela nous avons cherché (i) à savoir quels types d'objets biologiques pourraient convenir à une application capteur, et (ii) à définir une architecture électronique permettant d'utiliser au mieux les propriétés intrinsèques des objets biologiques. Nous nous intéressons maintenant à l'étude de l'architecture de notre capteur et à son intégration. Nous nous sommes orientés vers une architecture semblable à celle des ISFET, à savoir des nanofils de silicium recouverts d'une grille au fond d'une cavité dans laquelle nous déposerons le liquide (les nanofils pouvant être à terme fonctionnalisés avec des objets biologiques). Nous souhaitons accoler au plus près de ces nanofils un circuit CMOS permettant l'adressage individuel de chaque nanofil et le traitement des signaux issus des nanofils. Le circuit CMOS sera un circuit simple car, dans un premier temps, nous voulons montrer la faisabilité d'une architecture 3D capteur/CMOS. Pour des applications plus avancées d'autres circuits CMOS pourront être conçus et co-intégrés au capteur à base de nanofils de manière analogue. Dans ce chapitre nous étudierons comment co-intégrer des nanofils de silicium et un circuit CMOS au sein d'une architecture en 3D. Dans le dernier chapitre du manuscrit de thèse nous regarderons plus en détails l'impact de la géométrie des nanofils de silicium mais aussi des caractéristiques du milieu biologique sur la performance du capteur.

A travers nos recherche nous souhaitons répondre aux défis de la diversification des fonctions des puces électroniques mise en évidence dans le premier chapitre tout en mettant en œuvre une solution en 3D. Le projet à l'origine de la fabrication de ces capteurs hybrides a pour but la fabrication conjointe (même procédés de fabrication, même design) de différentes structures électroniques : des capteurs à base de nanofils, des interrupteurs et aussi des capteurs à base de nano-poutres de silicium oscillantes [GOU15, USA17]. Dans ce chapitre nous décrirons dans un premier temps le mode de fonctionnement et l'architecture de nanofils servant d'ISFET. Ensuite nous décrirons les contraintes inhérentes à une fabrication multi projets et les choix effectués quant à la conception de nos dispositifs afin d'établir une preuve de faisabilité technique puis de concevoir un véhicule test fonctionnel. Nous présenterons ensuite l'architecture le design et la fabrication de nos capteurs 3D à base de nanofils de silicium. Nous décrirons ensuite le protocole de mesure et les mesures électriques préliminaires réalisées sur notre capteur avant de présenter le packaging permettant les premiers tests en voie humide.

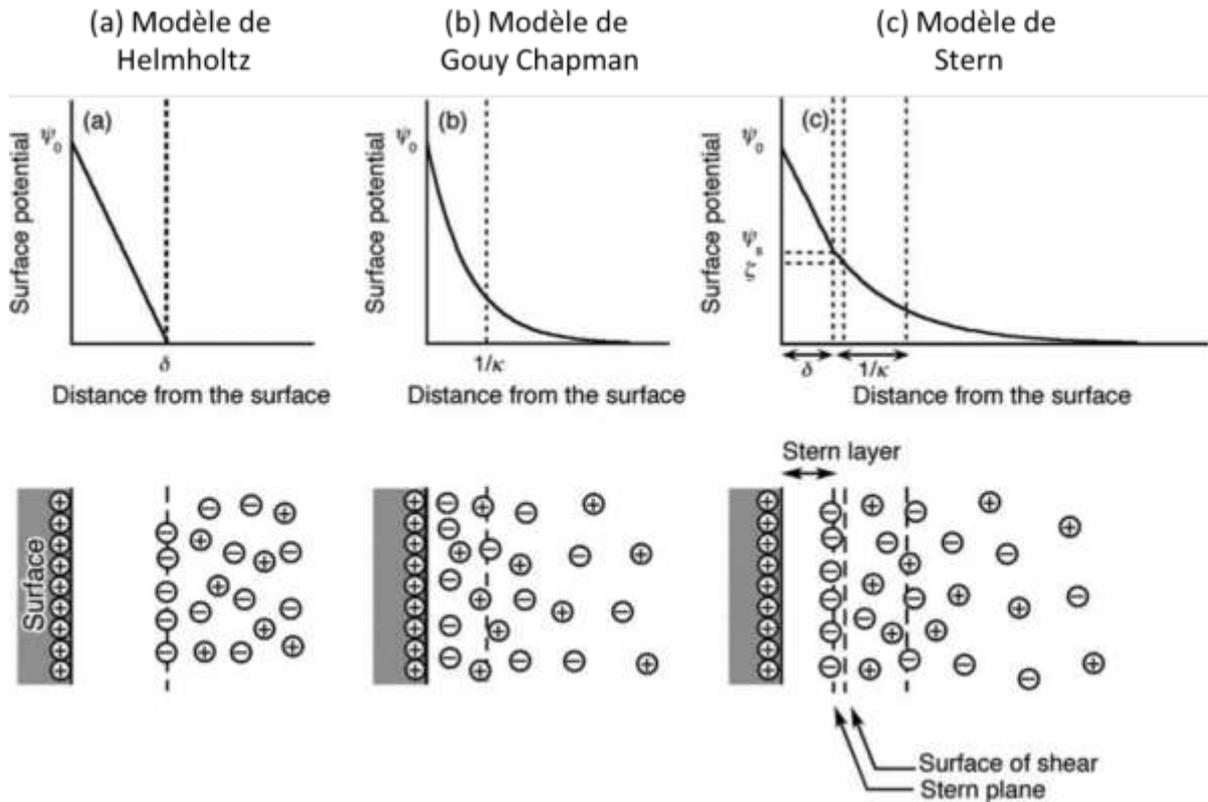
#### III.1. L'ISFET : description, fonctionnement et exemple de réalisation

Dans nos recherches, nous imaginons comme cœur du capteur des nanofils de silicium utilisés de manière analogue à des ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistors). Cette structure proche de la technologie CMOS utilise un procédé décrit par Bergveld dans les années 1970 [BER70, BER72]. Le concept est simple, l'ISFET est une base de transistor MOSFET fonctionnant dans un milieu liquide dans laquelle la grille et l'isolant de grille sont remplacés par une couche isolante sensible à la charge ionique. La figure III.1 présente une structure de type MOSFET et une structure de type ISFET. La grille métallique du MOSFET est remplacée par une électrode de référence plongée dans l'électrolyte, à l'aplomb du nanofil. Cette électrode permet de modifier le potentiel dans l'électrolyte et donc la répartition des charges dans le liquide. Le nanofil est sensible à l'effet de champ généré par les charges présentes dans l'électrolyte ce qui permet de les détecter.



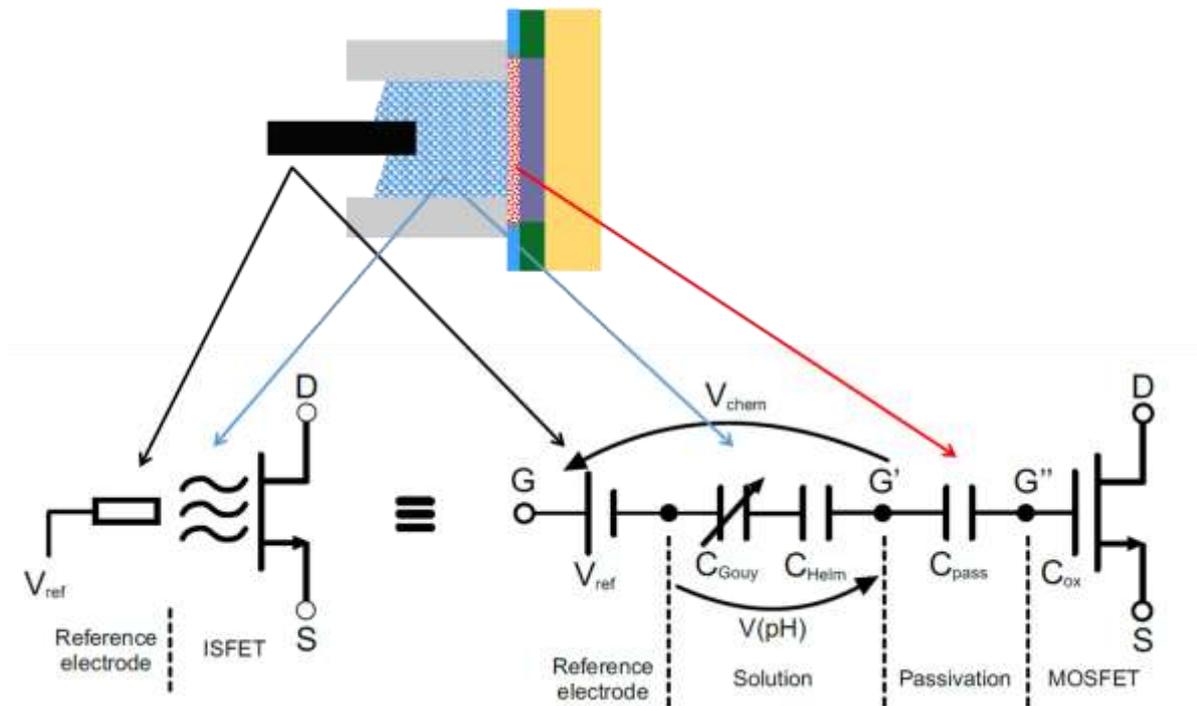
**Figure III.1 Comparatif des structures de type MOSFET et ISFET**

En fonctionnalisant la couche sensible avec un objet biologique, un ISFET peut permettre de capter plus spécifiquement certaines espèces biologiques ou devenir sensible aux produits de certaines réactions biologiques. En effet les réactions chimiques et biologiques se déroulant dans l'électrolyte génèrent un changement de la quantité de charges. Ceci modifie l'effet de champ subi par le nanofil et donc son comportement en courant. Pour savoir comment des ions affectent le fonctionnement en courant des nanofils il faut comprendre le comportement des charges à l'interface électrolyte/surface sensible dans un ISFET. Dans ce type de structure les ions  $H^+$  présent dans l'électrolyte sont piégés à la surface de l'isolant en respectant la théorie de « site-bonding » modélisé en 1974 par Yates et al [YAT74]. La théorie de « site-bonding » décrit comment les ions réagissent et s'accrochent aux liaisons pendantes à la surface de l'isolant. Les charges ainsi piégées vont créer une distribution de charge particulière dans l'électrolyte. Cette distribution de charge a fait l'objet de plusieurs modèles, on peut citer le modèle originel de Helmholtz [HEL80]. Dans ce premier modèle, le potentiel de surface décroît linéairement depuis la surface. Ce modèle est ensuite complété par les études de Gouy et Chapman qui expliquent que le potentiel de surface décroît exponentiellement depuis la surface [GOU10, CHA13]. Enfin Stern apporte une autre modification en introduisant le plan de Stern [STE24]. Aujourd'hui le modèle de « site-bonding » faisant consensus est le modèle Gouy-Chapman-Stern. La figure III.2 présente un aperçu des différents modèles cités [ARA13].



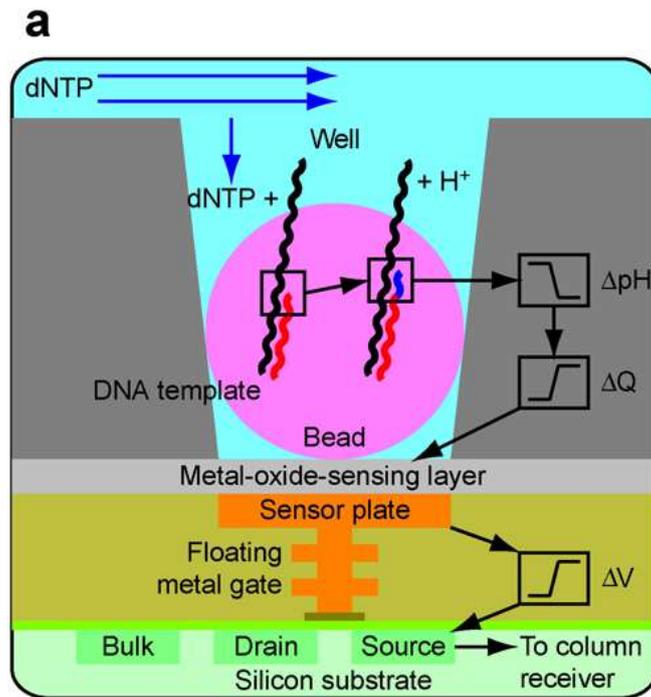
**Figure III.2 Comparatif des différents modèles de répartition des charges et donc du potentiel à l'interface électrolyte/isolant [ARA13].**

D'un point de vue électrique on peut modéliser l'électrolyte comme une double couche capacitive. Le système formé d'un ISFET, de l'électrolyte et de l'électrode de référence peut donc être modélisée comme une électrode de grille d'un transistor en contact avec un oxyde de grille présentant différentes capacités. La figure III.3 présente l'équivalent électrique décrit par Moser et al. en prenant en compte les différents modèles de répartition de charges [MOS16]. Le changement de pH de l'électrolyte et donc du nombre de charges à l'interface électrolyte/isolant fait varier les valeurs des capacités  $C_{Gouy}$  et  $C_{Helm}$  car la répartition des charges change. Autre facteur important introduit dans le modèle est la capacité introduite par la couche isolante ce paramètre est à prendre en compte pour l'optimisation des structures.



**Figure III.3** Equivalent électrique d'un système formé d'un ISFET, de l'électrolyte et de l'électrode de référence prenant en compte la répartition des charges du modèle de Gouy-Chapman-Stern [MOS16].

Plusieurs dispositifs utilisant ces techniques de détection sont matures et même industrialisés comme les ISFET de la société Ion Torrent utilisé pour du séquençage ADN [ROT11], dont le principe de fonctionnement est décrit dans la figure III.4. La réaction d'hybridation de l'ADN réalisée par une protéine résulte en l'émission d'un ion  $H^+$  lors de l'accroche de chaque base. Ces ions modifient localement le pH de la solution et la charge vue par la grille flottante du transistor. Ce changement de charge et donc du potentiel de surface modifie le comportement en courant du transistor. Cette modification de comportement est visible par le décalage de la courbe de fonctionnement. Ce système permet donc une lecture indirecte du séquençage à l'aide de la variation du pH de la solution.



**Fig III.4 Représentation de la structure de détection utilisée par Ion Torrent [ROT11]**

Malgré le fait que de nombreuses recherches sur ce type de dispositif existent Il subsiste plusieurs problèmes dégradant les performances de ces structures :

- La dérive de la tension de seuil notamment dû au piégeage charges par la grille flottante
- La sensibilité à la température notamment car la température modifie les propriétés électriques des matériaux
- Le rapport signal sur bruit très dépendant des conditions de mesures
- La difficulté de mesure lié à la sensibilité à la spécificité mais aussi au temps de mesure.
- Le rendement de fabrication notamment dû à des problèmes d'intégration et de fabrication.

La dérive de la tension de seuil des ISFET est due à une modification lente des propriétés chimiques de l'isolant de grille. C'est un phénomène connu, qui a été modélisé plusieurs fois (notamment en 1998 dans une publication d'IBM [JAM98]) mais qui est très dépendante des dimensions de la structure et des matériaux utilisés pour la fabrication de l'ISFET [SOH15]. Il existe plusieurs moyens pour contrer ce phénomène de dérive. On peut par exemple réaliser des mesures en parallèle sur plusieurs dispositifs, l'un sert de référence tandis que les autres permettent de réaliser des mesures différentielles. On peut aussi réaliser des mesures préalables à la dérive sur un dispositif test et corriger les mesures manuellement ou à l'aide d'un circuit de compensation. Des solutions équivalentes sont aussi utilisées pour réduire les problèmes de signal sur bruit et de sensibilité à la température des structures ISFET.

Un autre problème lié aux structures à base d'ISFET est le piégeage de charge à l'interface de deux matériaux et notamment entre le nanofil et l'isolant de grille. C'est un phénomène aléatoire bien connu qui survient pendant la fabrication des dispositifs électronique. Les ISFETS ne s'affranchissent pas de ce problème qui introduit de la variabilité sur les tensions de seuil et le comportement en courant au sein d'une même puce et au sein d'une plaque contenant des puces identiques. Pour contourner ce problème certains utilisent des circuits de compensation quand d'autres réalisent des mesures d'étalonnages. Il existe aussi des procédés de fabrication permettant de réduire le piégeage

de charge aux interfaces de deux matériaux. Ces procédés appelés « forming gaz » ont déjà été présentés dans le point II.3.6 de ce manuscrit.

L'amélioration de la sensibilité des structures à base d'ISFET est un sujet de recherche important. En effet nous voudrions, dans l'idéal, pouvoir être sensible à la présence d'une simple charge ionique dans l'électrolyte. Pour améliorer la sensibilité nous pouvons travailler sur le design des nanofils en modifiant la forme, les dimensions ou encore le dopage. Le chapitre IV de ce manuscrit traitera de l'impact du design d'une structure à base de nanofils de silicium sur la sensibilité d'une structure. Une autre option est de fabriquer des dispositifs avec différents empilements pour l'isolant de grille afin de tirer avantage des propriétés des différents matériaux (propriétés électrique, tenue mécanique à la dérive, propriétés physico-chimiques pour le greffage d'objets biologique etc.). L'isolant de grille d'un ISFET est souvent constitué d'une multicouche d'isolant, un SiO<sub>2</sub> et une autre couche avec des propriétés spécifiques. Plusieurs matériaux ont été testés pour cette couche et trois se distinguent des autres par leurs performances et leurs modes de dépôt.

- Le nitrure de silicium Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est le matériau historique utilisé pour la fabrication d'ISFETs car son comportement électrique est très bien connu et car il a l'avantage d'avoir une sensibilité correcte à environ 46 mV/pH. Le dépôt de cet isolant se fait normalement par voie chimique en phase vapeur basse pression LPCVD [DUT12].
- L'oxyde d'aluminium Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à l'avantage d'être obtenu par dépôt chimique en phase vapeur CVD et d'avoir une bonne sensibilité à 53-62 mV/pH. Plus tard pour diminuer la dérive temporelle et augmenter sa sensibilité en développant une meilleure qualité des couches obtenues on utilise un dépôt par laser pulsé PLD [CHO01].
- L'oxyde de Tantale Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> possède une meilleure sensibilité à 58-64 mV/pH, et une petite dérive temporelle. Cette couche peut être déposée par pulvérisation radiofréquence RF [CHO01] ou par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Le plus grand défaut de cette couche est son absence de sélectivité aux ions K<sup>+</sup>, Ca<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup>.

Un dernier point sur lequel il est possible de travailler est l'amélioration de la sélectivité des ISFET. Pour cela il est possible de fonctionnaliser les nanofils avec des objets biologiques de façon à détecter spécifiquement les agents cibles. On parle alors non plus d'ISFET mais de BIOFET (BIologic Field Effect Transistor). Les BIOFETs sont souvent utilisés pour la détection ou le dosage de protéines ou de marqueurs de certaines maladies ou infection. Avec le greffage d'anticorps spécifiques à la surface d'un nanofil de silicium l'équipe de Rim et al. peut doser la protéine d'alpha-foetoprotéine [RIM14]. Le dosage de cette protéine permet la mise en évidence de problèmes au niveau des organes reproducteurs de la femme et de l'homme. Les structures de type ISFET permettent aussi le dosage de différentes substances comme l'urée, le glucose ou la pénicilline [KHA00]. Les structures peuvent monitorer la concentration en hydrogène pendant les réactions enzymatiques entre différentes espèces. Certaines études montrent la détection de l'acidification d'un milieu de culture cellulaire à l'aide d'ISFETs [LEE09] ou la mesure de l'activité bactérienne à travers le monitoring de la concentration de différents sucres [CAS08]. En plus de ces exemples il existe une multitude de dispositifs de captation et de mesures à base d'ISFETs [BER03, PAC16, RIM14, MOS16].

Pour améliorer les capteurs de type ISFETs il est possible de travailler sur plusieurs aspects. Dans notre cas nous avons d'abord voulu travailler sur l'amélioration du signal sur bruit, sur la fiabilité et sur la sensibilité. Pour cela nous souhaitons intégrer des nanofils de silicium et un circuit CMOS pour permettre la réalisation de mesures différentielles et la compensation de la dérive des matériaux. Les mesures avec des structures de type ISFET sont réalisées en voie humide avec l'ajout d'électrode dans l'électrolyte ce qui pose un problème car nous souhaitons avoir un circuit CMOS proche des

nanofils. Dans ce contexte la conception et la fabrication de structures en 3D permettent de travailler sur les deux problématiques. Nous souhaitons aussi avoir une surface de greffage la plus spécifique et robuste possible. Nous avons donc travaillé sur une intégration permettant de travailler sur ces aspects de greffage mais aussi sur l'utilisation de nos dispositifs en milieu humide. Nous allons dans notre étude concevoir une structure 3D dans laquelle un circuit électronique sera connecté a des nanofils servant d'ISFET. La partie suivante sera consacrée à la description (i) de notre structure à base de nanofils puis (ii) de la fabrication des dispositifs et (ii) a la présentation des mesures préliminaires.

### III.2. Co-intégration d'une matrice d'ISFET et d'un circuit CMOS

Nous souhaitons réaliser un véhicule test de notre capteur hybride électronique/biologique 3D à base de nanofils de silicium fonctionnalisés par des objets biologiques et contrôlés par un circuit CMOS. Ce véhicule test aura pour but de démontrer la faisabilité d'un tel dispositif mais aussi de débloquent des verrous technologiques et de mettre en évidence des points bloquants de conception, de fabrication et/ou de mesure. Notre étude est centrée sur la fabrication de la structure 3D et pas sur la fonctionnalisation elle-même. Nous exposerons d'abord les contraintes liées à la conception de notre dispositif dans le cadre du projet multiple. Ensuite nous présenterons le design et le fonctionnement de notre dispositif. Après nous exposerons les étapes de fabrication avant de présenter les mesures en voie sèche. Enfin nous présenterons les développements faits pour la réalisation du packaging de la puce afin de pouvoir réaliser des mesures en voie humide.

#### III.2.1. Contraintes de conception d'un capteur hybride en 3D

D'abord nous devons savoir par quel type d'intégration nous allons réaliser notre structure hybride 3D. Parmi les différentes possibilités nous avons choisi le report de wafers. Pour tirer avantage de cette conception en trois dimensions sur deux plaques nous avons décidé que la plaque de dessous (plaque BOTTOM) accueillerait le circuit CMOS tandis que la plaque du dessus (plaque TOP) servirait à concevoir les nanofils de silicium. En plus d'un avantage structurel permettant de rapprocher les nanofils et le circuit CMOS, la fabrication via report de wafers permet de paralléliser un maximum la fabrication.

Comme nous l'avons déjà explicité, nous cherchons à réaliser un véhicule test permettant de prouver l'intérêt et la faisabilité d'une structure de détection à base de nanofils de silicium. Nous avons donc défini plusieurs objectifs à réaliser au travers de notre conception pour répondre à notre questionnement sur la faisabilité d'un tel dispositif. D'un point de vue général, nous voudrions savoir si une structure à base de nanofils de silicium co-intégrés avec un circuit CMOS est réalisable via report de wafers. Nous devons donc concevoir un flot de fabrication puis développer les différentes étapes de réalisation. Nous souhaitons aussi évaluer l'impact de la géométrie des nanofils sur la détection ou la mesure d'événements biologiques ou physiques. Même si une étude fine de l'impact de la géométrie des nanofils et de leurs propriétés physiques (type et valeur du dopage etc.) est réalisée dans le chapitre IV nous voulons déjà appréhender l'impact réel de la largeur des nanofils sur de comportement en courant de nos structures, le design comprenant donc des nanofils de différentes largeurs.

Les ISFETs fonctionnant en voie humide notre design devra prendre en compte le fait que nous devons travailler avec un électrolyte, localisé à l'aplomb des nanofils, dans laquelle on introduira une électrode additionnelle. Nous devons donc dessiner nos dispositifs en deux zones distinctes. La première zone est constituée par l'ensemble des nanofils tandis que la seconde zone, elle, est constituée par l'ensemble des plots de caractérisation. Ces deux zones devront être assez éloignées l'une de l'autre pour faciliter les mesures en voie liquide. On doit aussi veiller à ce que seuls les plots et les surfaces sensibles des nanofils ne soient pas encapsulés dans un isolant. Cette configuration et cette encapsulation permettent d'avoir une surface propre permettant de facilement coller un module de fluidique supplémentaire et ainsi faciliter les mesures en voie liquide. Le contact électrique entre les deux zones (plots et composants) sera réalisé via le dernier niveau de métal disponible sur les plaques BOTTOM afin d'encapsuler sous l'interface de collage. Les figures III.5, III.6 et III.7 présenteront le design global et des vues en coupe des de nos dispositif.

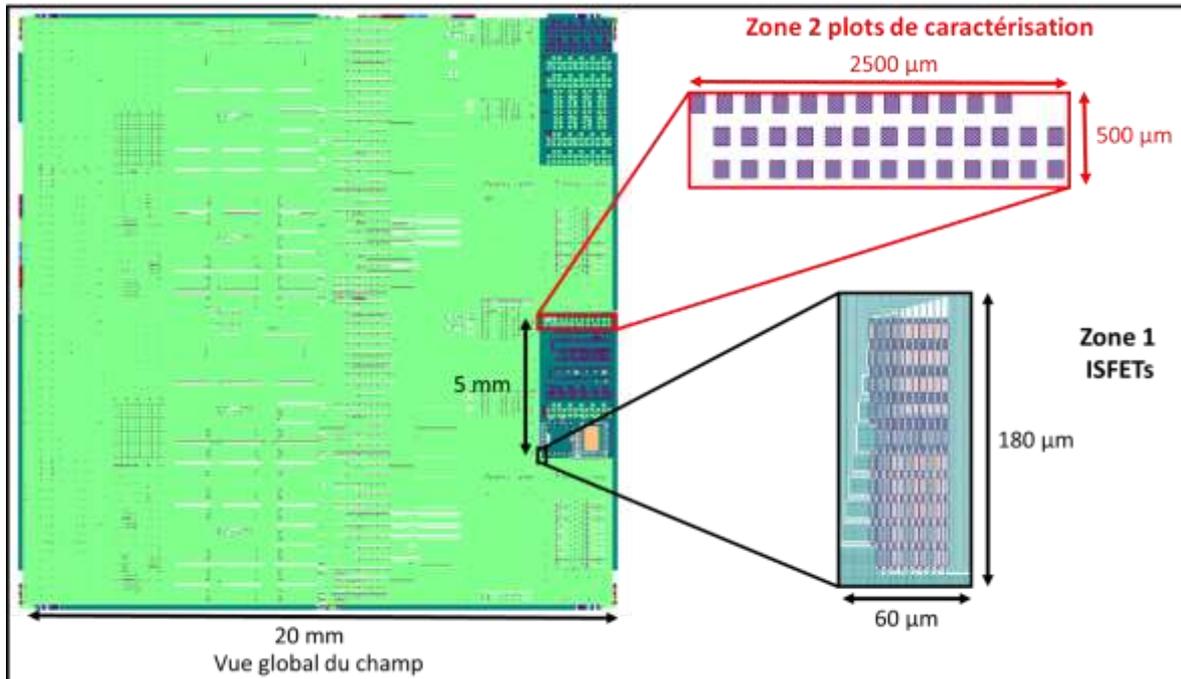
Dans notre étude nous avons un certain nombre de contraintes inhérentes à la fabrication multi-projet, ou MPW pour multiple Project Wafer, qui ont dicté des choix de conception et de fabrication. La première contrainte est liée à la qualité de la plaque de dessus. Le film de silicium sur la plaque top devait être uniformément dopé P à  $6.10^{19}$  at/cm<sup>3</sup>. Pour contourner cette contrainte nous avons décidé de concevoir des ISFETs à base de nanofils uniformément dopé de type « Junctionless ». Plusieurs autres contraintes sont liées au design des dispositifs. D'abord les masques ainsi que le flot de fabrication doivent être le plus générique possible pour convenir aux différentes applications de nos projets. Nous avons seulement deux masques spécifiques utilisés en fin de fabrication tandis que les quinze autres niveaux de masque sont communs aux autres projets. Cette répartition des niveaux de masques nous oblige à concevoir un flot de fabrication prenant en compte cette spécificité et reportant les étapes spécifiques à notre projet en fin de fabrication. Nous devons aussi s'assurer que les mesures électriques en boîtier ou via des pointes soient possibles, pour cela les dispositifs seront reliés à des plots de mesures. Une autre contrainte liée aux masques est d'ordre spatial. En effet nous devons faire rentrer nos dispositifs dans un emplacement restreint en termes de surface. L'emplacement réservé à notre projet était de 2mm x 500µm sur chaque masque. Cet emplacement peut accueillir seulement 39 plots car les dimensions et l'écartement sont fixés par le projet. Pour maximiser le nombre de dispositifs avec un nombre limité de plots nous avons donc décidé de réaliser une matrice de nanofils adressable individuellement par un système de lignes/colonnes semblable à ceux utilisés dans les mémoires (le détail du design et du fonctionnement sera donné dans la partie II.2.2). Le temps de réalisation du projet et la surface de dessin étant très réduit, nous devons imaginer une conception permettant de valider plusieurs jalons indépendamment les uns des autres. Pour valider la possibilité d'adressage nous réaliserons dans un premier temps un circuit simple et non optimisé. Nous voulons aussi pouvoir utilisés des nanofils non relié au circuit CMOS au cas où celui-ci ne marcherait pas. Pour valider la reprise de contact entre les deux plaques TOP et BOTTOM nous avons décidé de concevoir différents vias aux dimensions soit agressives soit relâchées.

Les contraintes de réalisation étant maintenant définies nous allons décrire plus en détail comment nous avons réalisé le design de notre capteur hybride ainsi que le fonctionnement du circuit CMOS permettant l'adressage des nanofils.

### III.2.2. Design et fonctionnement du circuit d'adressage

#### Design global

Décrivons une vue globale d'un champ du MPW avant de décrire le design de nos dispositifs en précision et d'expliquer leurs fonctionnements. La figure III.5 présente un aperçu du layout global de la puce ainsi que des zooms sur les différentes zones d'intérêts, (1) la matrice de nanofils et (2) les plots de caractérisation.



**Figure III.5 Layout global d'un champ du MPW et un zoom sur de nos dispositifs de captation (matrice de nanofils et plots de caractérisation)**

Nous avons deux défis principaux sur le design de nos dispositifs. D'abord l'espace consacré à notre projet est réduit et ne nous permet d'accueillir que 39 plots de caractérisation. Ensuite les plots de caractérisation doivent être le plus éloignés possible des nanofils afin de pouvoir plus aisément intercaler un module fluide après la fabrication. La première problématique peut être adressée par l'utilisation d'une matrice de nanofils sélectionnable par un système de lignes/colonnes. Pour résoudre la seconde problématique nous avons choisi de déporter les plots de caractérisations. Cela devra être pris en compte dans le design pour que les résistances d'accès ne soient pas trop importantes.

La zone 1 est constituée de différents nanofils sur la plaque top et du circuit CMOS sur la plaque BOTTOM. Nous avons dessiné deux types de dispositifs différents : les nanofils unitaires non reliés au circuit de sélection et les nanofils pilotés par un transistor de lecture du circuit CMOS. Le détail des dimensions est donné plus loin dans le tableau III.1. Les schémas des figures III.6 et III.7 montrent respectivement une vue en coupe d'un nanofil unitaire et d'un nanofil piloté par un transistor d'adressage. Pour fonctionner chaque nanofil unitaire est relié à deux plots tandis que les nanofils contrôlés par un transistor nécessitent eux quatre plots. Nous avons donc décidé d'utiliser un adressage par ligne et colonne multiplier le nombre de nanofil dans la matrice tout en limitant le nombre de plots nécessaires.

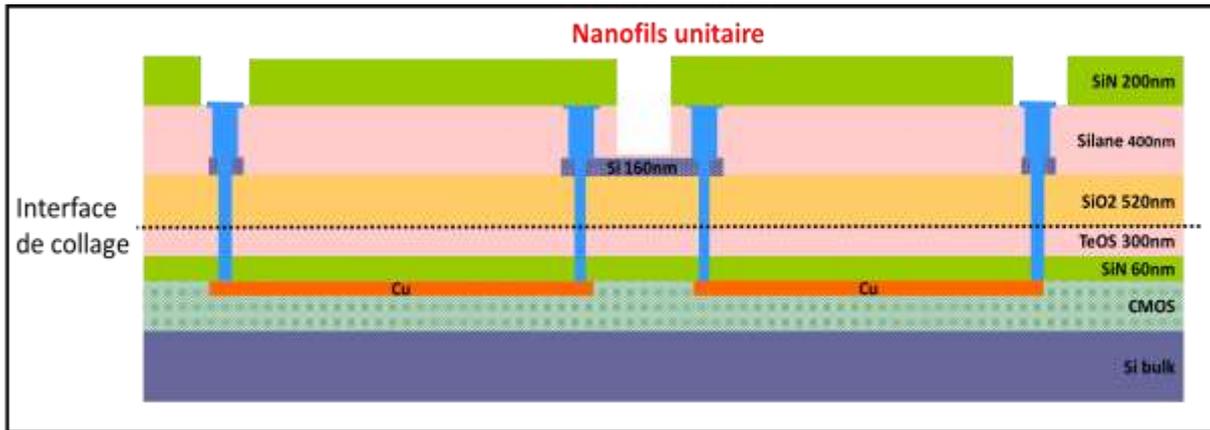


Figure III.6 Vue en coupe d'un nanofil de détection unitaire

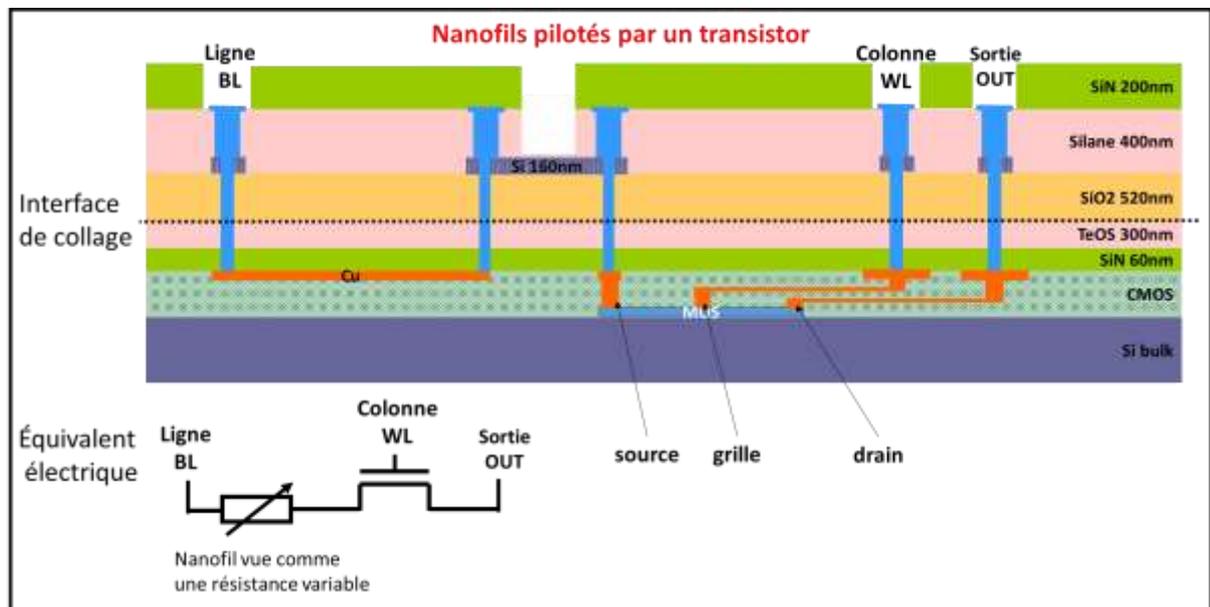


Figure III.7 Vue en coupe d'un nanofil de détection pilotée par un transistor du circuit CMOS de la plaque bottom

La zone 2, elle, est constituée des plots de caractérisation reliés aux nanofils et au circuit CMOS. Ces plots pourront être utilisés pour réaliser un câblage filaire ou pour poser des pointes de touche. L'emplacement dédié à notre étude peut contenir 39 plots, 38 seront utilisés de la manière suivante :

- 16 plots pour accéder à 8 nanofils unitaires non adressables par des transistors
- 22 plots pour adresser une matrice de 100 motifs à base de nanofils.

#### Fonctionnement des nanofils unitaires et de la matrice de nanofils pilotés

Le fonctionnement de nos capteurs ioniques est basique. Pour faire fonctionner les dispositifs unitaires nous devons appliquer une tension entre le drain et la source du nanofil uniformément dopé par l'intermédiaire des plots de caractérisation. L'électrode de référence placée dans le liquide de la cavité surplombant les nanofils prend alors le rôle de la grille du transistor. Selon la charge ionique de l'électrolyte présent dans la cavité, la caractéristique de fonctionnement du nanofil sera différente.

Ces motifs permettent de savoir si la structure à nanofils sans transistor peut servir de détecteur, mais aussi à connaître les caractéristiques électriques des nanofils sans que le circuit CMOS soit pris en compte.

Le fonctionnement de la matrice de nanofils adressables individuellement est plus complexe. Les 22 plots permettant l'adressage de la matrice sont répartis comme suit :

- 10 plots servent à adresser les 10 lignes de la matrice. Chaque plot est donc relié à une ligne servant à alimenter la source de 10 ISFETs. Par analogie avec les mémoires les lignes sont nommées BLO -BL9
- 10 plots servent à adresser les 10 colonnes de la matrice. Chaque plot est donc relié à une colonne servant à alimenter la grille de 10 transistors de sélection. Par analogie avec les mémoires les colonnes sont nommées WLO -WL9
- 1 plot sert pour la polarisation du bulk. Ce plot est commun à tous les transistors.
- 1 plot unique est relié aux drains de tous les transistors de sélection. Le courant de sortie de nos dispositifs sera lu à travers ce plot.

En plus de ça le drain de chaque ISFET est relié à la source d'un transistor unique. La figure III.8 présente le circuit équivalent d'une partie de la matrice de nanofils relié aux transistors de sélection du circuit CMOS. Dans ce circuit, les résistances représentent les nanofils uniformément dopés de la plaque TOP les transistors NMOS sont les transistors de sélection du circuit CMOS de la plaque BOTTOM. Par un jeu de sélection ligne/colonne il est possible de lire via le plot OUT le courant circulant à travers le nanofil sélectionné.

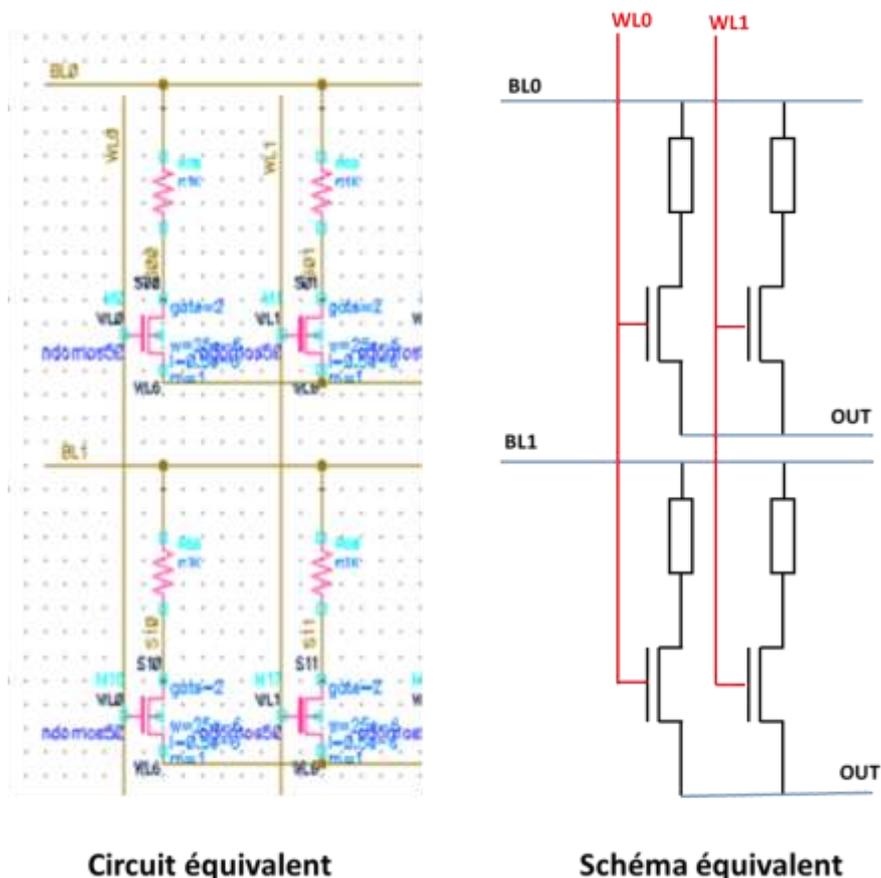
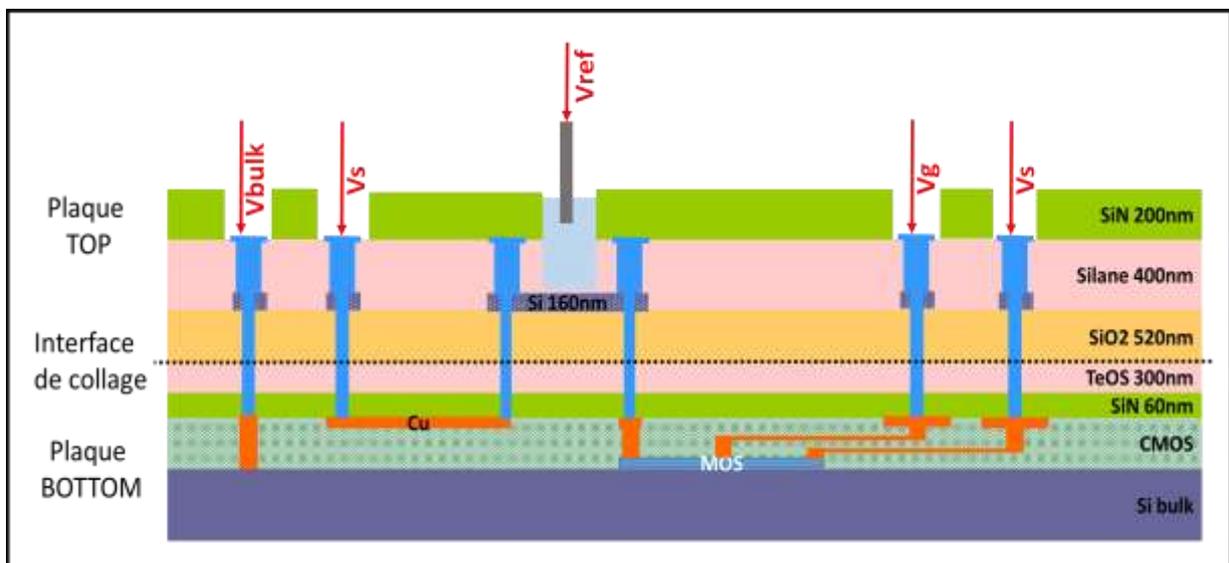


Figure III.8 Circuit et schéma équivalent d'une partie de la matrice de nanofils contrôlé par des transistors de lecture.

En activant le couple BLO/WL1 nous pouvons lire en sortie du dispositif (plot OUT) la réponse en courant du nanofil (0,1). Au final on peut schématiser notre dispositif global comme un système à 29 entrées (dont 8 pour les motifs unitaires), à 9 sorties (dont 8 pour les motifs unitaires) et avec une perturbation agissant sur les nanofils via l'électrolyte et l'électrode de référence représentant ce que l'on cherche à mettre en évidence (pH, biologique, charge). En résumé pour réaliser une mesure il faudra donc :

1. Appliquer une tension entre la source du nanofil uniformément dopé via un plot BLX et le drain du transistor de lecture via le plot OUT. On appellera cette tension  $V_{sd}$  par analogie au MOSFET.
2. Appliquer une tension sur la grille du transistor de lecture via un plot WLX. On appellera cette tension  $V_{sg}$  par analogie au MOSFET.
3. Appliquer une tension dans le liquide par l'intermédiaire de l'électrode de référence que l'on appellera  $V_{ref}$
4. Appliquer une tension de polarisation sur le bulk,  $V_{bulk}$  du transistor de lecture
5. Lire le courant de drain via le plot OUT commun à tous les nanofils



**Figure III.9 Schéma du montage de mesure d'un nanofil piloté par un transistor**

La figure III.9 montre un schéma du montage de mesure composé d'un nanofil de la plaque TOP piloté par un transistor du circuit CMOS de la plaque BOTTOM, et d'un électrolyte dans lequel on plonge une électrode de référence. Le comportement en courant du nanofil de silicium est donc dépendant de la tension de l'électrode de référence, de la tension appliquée sur le transistor et le nanofil, et de la charge ionique de l'électrolyte.

Une fois la première mesure effectuée, il suffit de changer le plot sur lequel on applique  $V_{sd}$  ou  $V_{sg}$  pour lire la réponse en courant d'un autre nanofil. On pourra aussi le cas échéant activer et lire la réponse de plusieurs nanofils en parallèle.

## Détail du design de la matrice de nanofils pilotés par les transistors du circuit CMOS

Notre cahier des charges est clair, nous devons concevoir une structure comprenant une matrice de nanofils composé de 10 lignes et 10 colonnes. Chacun des nanofils est relié à un transistor de lecture. En plus de la matrice nous devons concevoir huit nanofils unitaires (sans transistor de lecture). Cette structure doit être la plus compacte possible et les interconnexions doivent être les plus courtes possibles pour limiter leurs résistances.

Le design des vias entre la plaque top et la plaque BOTTOM est un point critique. En effet dans des projets précédents, nous avons eu des difficultés à réaliser des vias traversant de  $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$  pour relier une plaque top et une plaque BOTTOM. Afin de s'assurer que les vias ne deviennent pas un point bloquant dans la réalisation de notre véhicule test nous avons décidé de réaliser la moitié des structures avec de via de  $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$  et l'autre moitié avec des vias aux dimensions plus relâchées de  $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ . Pour étudier l'impact de la largeur des nanofils, notre matrice contient des nanofils de largeurs différentes ainsi que des structures avec plusieurs nanofils en parallèle. Nous avons choisi d'avoir des nanofils de 50 nm car c'est une dimension minimum « maîtrisée » avec les procédés de fabrication choisis. Les nanofils les plus larges mesurent  $1\mu\text{m}$  de large, cette dimension a été choisie car c'est la largeur maximum de silicium disponible pour les vias  $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$  de nos MPW. Les nanofils de la plaque TOP sont donc uniformément dopés P et mesurent  $10\mu\text{m}$  de long, leurs largeurs sont égales à 50nm, 100nm, 150nm, 200nm, 400nm et  $1\mu\text{m}$ . Certains dispositifs sont composés de plusieurs nanofils en parallèle afin de maximiser la surface de détection, la largeur maximale disponible étant de  $1\mu\text{m}$  il est possible de dessiner jusqu'à 8 nanofils de 50nm. Le tableau III.1 décrit l'ensemble des nanofils ainsi que leurs agencements dans la matrice (matrice avec via de  $1\mu\text{m}$  et matrice avec via de  $2\mu\text{m}$ ). Nous avons donc 2 matrices comprenant chacune 50 structures de détection à base de nanofils et 8 structures de détection totalement indépendantes et non adressables.

**Tableau III.1 Composition de la matrice de nanofils. La largeur des nanofils varie entre 50nm et  $1\mu\text{m}$ . Certaines structures sont composées de plusieurs nanofils en parallèle (une structure avec 7 nanofils de 50nm de large, chacun est noté 7x50nm). Une partie des dispositifs de la matrice ont des vias  $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$  l'autre des vias de  $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ .**

	WL0	WL1	WL2	WL3	WL4	WL5	WL6	WL7	WL8	WL9	
5x 50nm	2x 50nm	3x 50nm	4x 50nm	5x 50nm	6x 50nm	7x 50nm	8x 50nm	5x 100nm	6x 100nm	2x 400nm	BL0
200nm	2x 50nm	3x 50nm	4x 50nm	5x 50nm	6x 50nm	7x 50nm	8x 50nm	2x 100nm	3x 100nm	4x 100nm	BL1
100nm	400nm	400nm	400nm	1 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$	3x 200nm	2x 200nm	4x 150nm	3x 150nm	2x 150nm	BL2
50nm	150nm	150nm	150nm	150nm	150nm	200nm	200nm	200nm	200nm	200nm	BL3
	50nm	50nm	50nm	50nm	50nm	100nm	100nm	100nm	100nm	100nm	BL4
5x50nm	2x 50nm	3x 50nm	4x 50nm	5x 50nm	6x 50nm	7x 50nm	8x 50nm	5x 100nm	6x 100nm	2x 400nm	BL5
200nm	2x 50nm	3x 50nm	4x 50nm	5x 50nm	6x 50nm	7x 50nm	8x 50nm	2x 100nm	3x 100nm	4x 100nm	BL6
100nm	400nm	400nm	400nm	1 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$	3x 200nm	2x 200nm	4x 150nm	3x 150nm	2x 150nm	BL7
50nm	150nm	150nm	150nm	150nm	150nm	200nm	200nm	200nm	200nm	200nm	BL8
	50nm	50nm	50nm	50nm	50nm	100nm	100nm	100nm	100nm	100nm	BL9

Plots  $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$

Plots  $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$

Nous avons réalisé une structure la plus compacte possible dans la hauteur et la largeur en respectant les règles de dessin imposées par le fondeur choisi pour fabriquer les plaques BOTTOM (ST Microelectronics dans notre cas). La figure III.10 montre un aperçu de la zone 1 déjà décrit et dont la composition est rappelée dans le tableau III.1. La matrice compte 4 motifs unitaires et une matrice 10x5 avec des vias  $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$  et une structure similaire (motifs unitaire et matrice) avec des vias  $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ . Sur l'image de droite montre les deux niveaux permettant la lithographie des nanofils de silicium de la plaque top ainsi que les 3 niveau permettant la fabrication des via permettant de relier électriquement la plaque TOP et la plaque BOTTOM. La figure III.10 présente aussi un agrandissement des dessins d'un via de  $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$  et d'un via  $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ . Pour rappel nous utilisons 2 dimensions de vias car des recherches préalables ont montrées que la réalisation de vias électrique profond de  $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$  avec les procédés choisis pouvait être problématique.

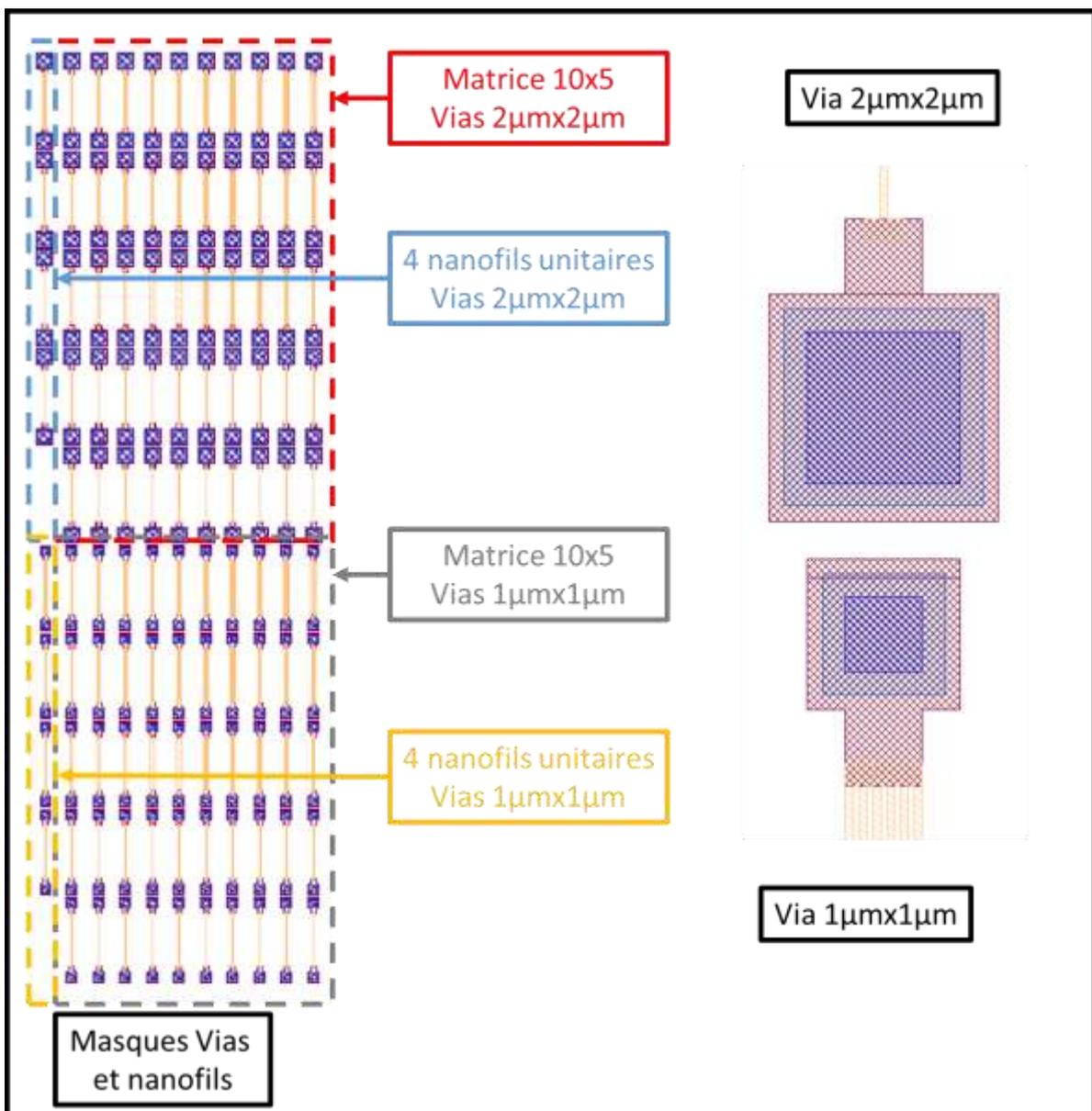


Figure III.10 Aperçu des masques dessinés pour la conception de via et des nanofils et zoom sur le design des vias.

Comme le montre la figure III.6 dans les dispositifs unitaires la source et le drain sont directement reliés aux plots de caractérisations par l'intermédiaire d'un via et de la couche de métal 3 de la plaque bottom. Pour les nanofils pilotés par un transistor la source est connectée au plot de caractérisation par un via et une ligne de métal 3 tandis que le drain est connecté au transistor de pilotage. Afin de réduire les pertes de signal entre les nanofils et le transistor et de réduire l'encombrement de notre structure il faut que les interconnexions entre plaque top et plaque bottom soient le plus courtes possibles. Pour cela nous avons dessiné notre structure de sorte que les transistors de lecture soient en dessous des nanofils. Afin que la surface occupée par un transistor soit de la même dimension que la surface occupée par chaque nanofil nous avons utilisés des transistors à doigts multiple comme le montre la figure III.12. Ces contraintes, ajoutées au fait que nous voulions des transistors capables de lire les réponses d'un large spectre de largeur de nanofil, nous ont poussé à choisir un transistor de type NMOS avec une longueur de grille  $L_{NW}=0,5\mu\text{m}$  et une largeur de  $W_{NW}=50\mu\text{m}$  (répartie sur deux doigts de  $25\mu\text{m}$ ). Nous avons choisi d'utiliser des transistors identiques pour piloter tous les nanofils afin de réduire le nombre de facteurs pouvant rentrer en compte dans la performance de chacune des structures.

Une fois les nanofils et les transistors dessinés, il nous reste à réaliser les connexions entre les plots et les différents éléments de notre structure. Pour cela nous pouvons jouer avec trois couches de métaux. Le métal 3 étant, dans les couches accessibles dans notre projet, la couche permettant la conception des lignes les plus larges il sera privilégié pour les lignes les plus longues afin de minimiser la résistance des lignes de contact. Au vu de l'encombrement de notre structure, nous avons dû mettre en place un système de métallisation par lignes et colonnes semblable à ceux utilisés dans les mémoires SRAM dans lesquelles l'encombrement est un enjeu très important. Dans les zones à forte densité de fils, les lignes de métal 3 sont utilisées uniquement dans le sens vertical, les lignes de métal 2 uniquement dans le sens horizontal tandis que le métal 1 est utilisé par petites touches pour des connexions proches. Ensuite des vias entre M1/M2 ou M2/M3 sont réalisés pour connecter les lignes de métal entre elles. La figure III.11 présente un aperçu du design de la connectique entre la grille du transistor de sélection et un plot de caractérisation et la connectique entre le transistor de sélection et le nanofil de la plaque TOP servant d'ISFET.

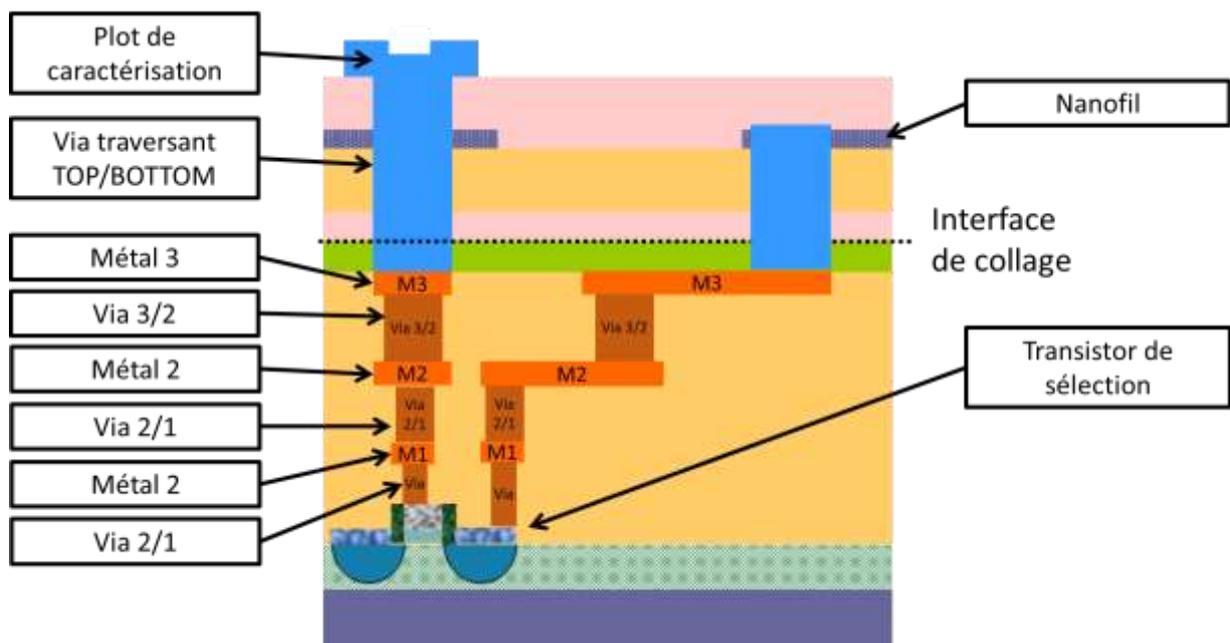


Figure III.11 Aperçu du design de la connectique entre la grille du transistor de sélection et un plot de caractérisation et la connectique entre le transistor de sélection et le nanofil de la plaque TOP.

La figure III.12 présente un aperçu de notre structure de détection avec des motifs unitaires et des nanofils pilotés par des transistors du circuit CMOS. Cet aperçu décrit tous les masques permettant la fabrication du circuit CMOS des nanofils de la plaque TOP, les vias, les plots et les lignes de métal connectant l'ensemble. Les lignes de métal 3 servent ensuite à relier les plots de caractérisation déportés comme le présente la figure III.5. La connexion entre les plots et les lignes de métal 3 est réalisée à l'aide des vias semblables à ceux de la matrice mais beaucoup plus larges comme le montre la figure II.14. La figure III.13 présente un zoom du layout de deux transistors de lecture dont les grilles sont reliées à une ligne de métal 3 par l'intermédiaire de via et de couche de métal 1 et 2.

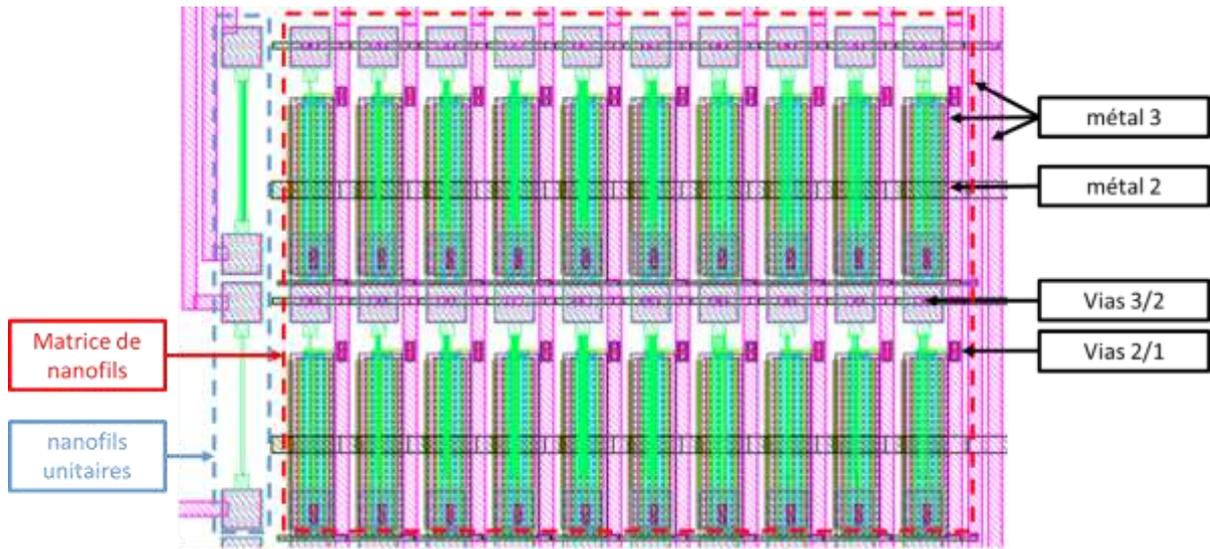


Figure III.12 Aperçu du layout des nanofils unitaires et de la matrice de nanofils pilotés par les transistors du circuit CMOS de la plaque BOTTOM.

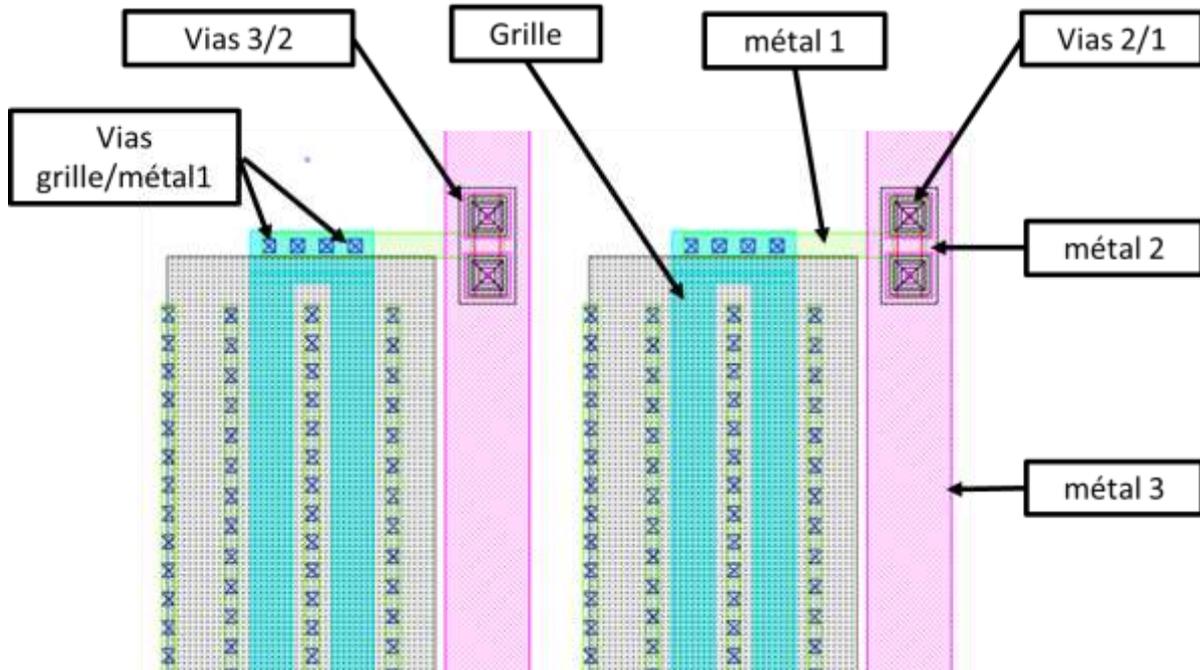
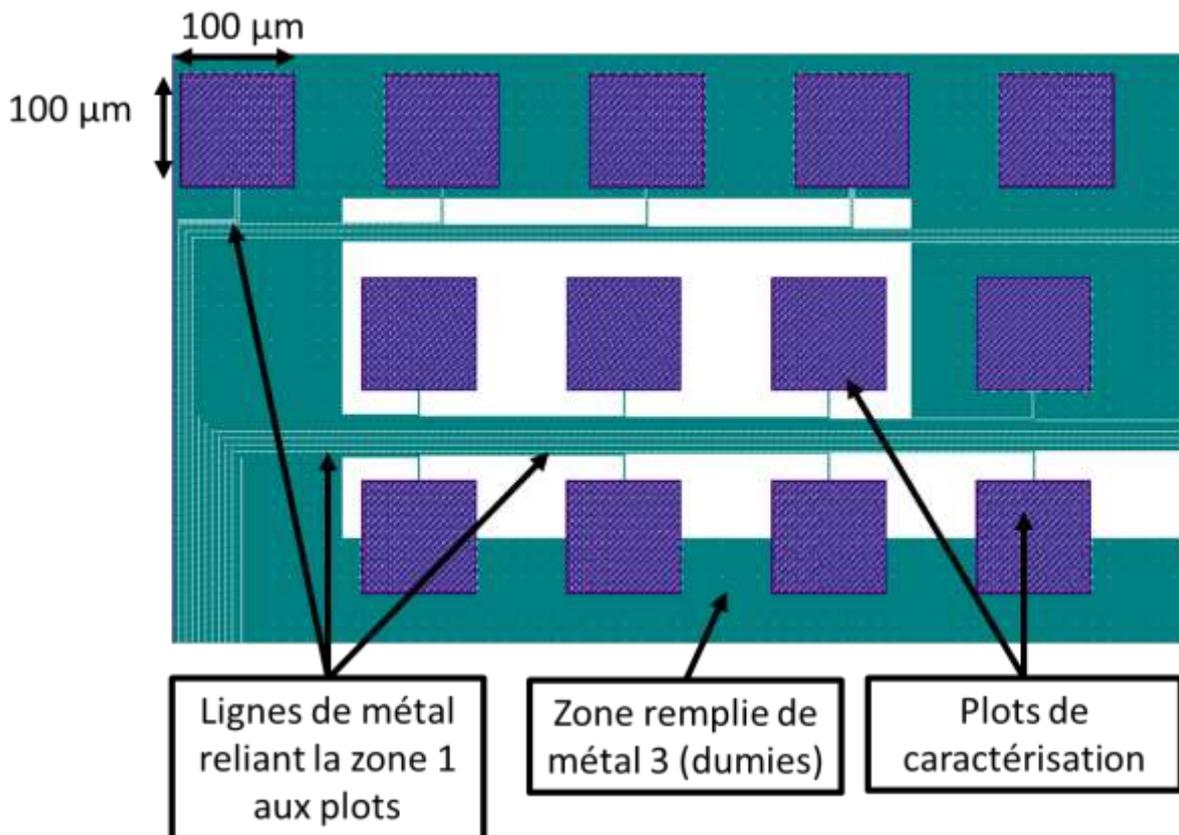


Figure III.13 Layout de deux transistors de lecture dont les grilles sont reliées à une ligne de métal 3 par l'intermédiaire de via et de couche de métal 1 et 2.

La figure III.14 présente un aperçu du layout des plots de caractérisation reliés aux nanofils et aux transistors via des lignes de métal 3. Les plots de caractérisation mesurent  $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$  et sont composés de centaines des vias de  $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ .



**Figure III.14** Aperçu du layout des plots de caractérisation reliés au nanofils et aux transistors via des lignes de métal 3.

Le design et le fonctionnement des structures à nanofils étant présentés nous allons maintenant décrire les différentes étapes de fabrication permettant de concevoir nos capteurs dans une intégration par report de wafers.

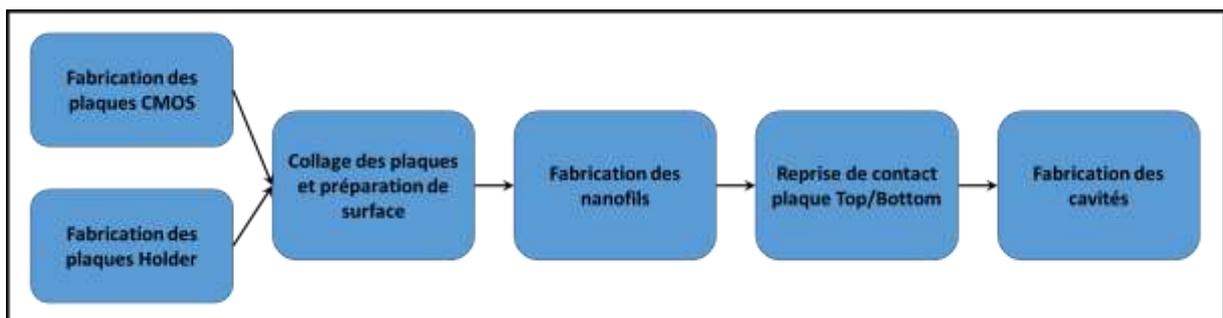
### III.2.3. Fabrication des capteurs 3D par report de wafers

Pour réaliser nos capteurs hybrides 3D, nous souhaitons réaliser une structure par collage de deux plaques notamment pour paralléliser la fabrication mais aussi pour pouvoir avoir deux « étages » avec du silicium de bonne qualité mais aussi pour d'autres raisons déjà explicitées dans la partie III.2.1. Le circuit CMOS est fabriqué sur la plaque BOTTOM tandis que les nanofils seront fabriqués, après collage, sur la plaque TOP. Pour cela nous devons réaliser plusieurs études techniques :

- Réaliser un collage direct entre une plaque BOTTOM contenant notre circuit CMOS et une plaque TOP sur laquelle seront fabriqués les nanofils afin de réaliser une structure en 3D avec deux films de silicium de bonne qualité. Pour cela les interfaces de collage devront être de meilleure qualité possible pour avoir une bonne tenue mécanique lors des étapes de fabrication ultérieure.

- Fabriquer à basse température des nanofils sur la plaque TOP. Une fabrication avec un budget thermique trop important pourrait en effet endommager ou détruire tout ou partie du circuit CMOS de la plaque BOTTOM.
- Réaliser des reprises de contact entre la plaque TOP et la plaque BOTTOM pour connecter le circuit CMOS et la matrice de nanofils. Pour cela nous devons réaliser des vias micrométriques et une reprise de contact métallique la moins résistive possible.
- Réaliser des cavités à l'aplomb des nanofils en conservant une couche sensible sur les nanofils. Cette couche sensible devra avoir des dimensions réduites et la meilleure qualité possible afin de maximiser la sensibilité électrique des nanofils aux charges présentes dans l'électrolyte.

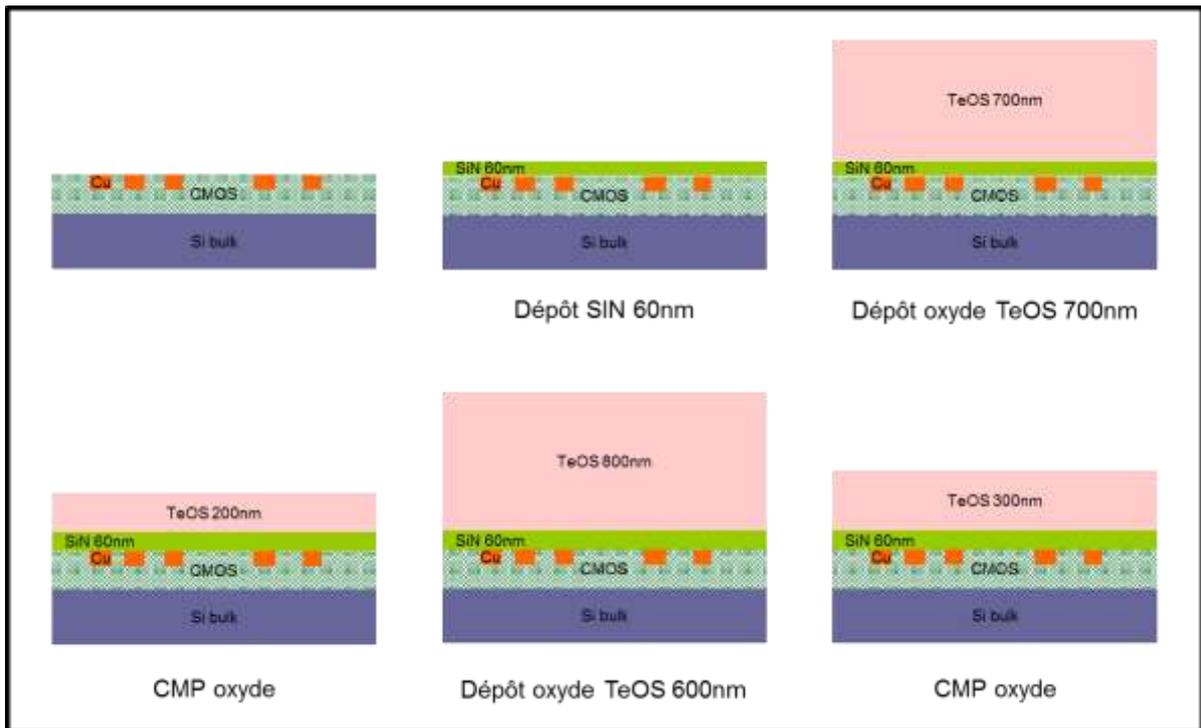
La fabrication des capteurs est découpée en plusieurs modules parfois réalisés en parallèle, les cinq premiers modules étant communs à tous les projets, tandis que le dernier grand module est spécifique à notre étude et permet la réalisation des cavités. La première grande étape est la fabrication de la plaque BOTTOM contenant le circuit CMOS jusqu'à la couche de métal 3. La seconde grande étape consiste en la préparation de la surface avant collage direct de la plaque TOP. La troisième étape est la réalisation du collage direct. Ensuite il faut fabriquer les nanofils sur la plaque TOP. Et la cinquième et dernière étape, spécifique à notre étude, est la réalisation des cavités à l'aplomb des nanofils. La figure III.15 décrit une représentation schématique des différents modules de fabrications des dispositifs.



**Figure III.15 Représentation schématique des grandes étapes de fabrication de nos capteurs composés par des nanofils de silicium piloté par un circuit CMOS.**

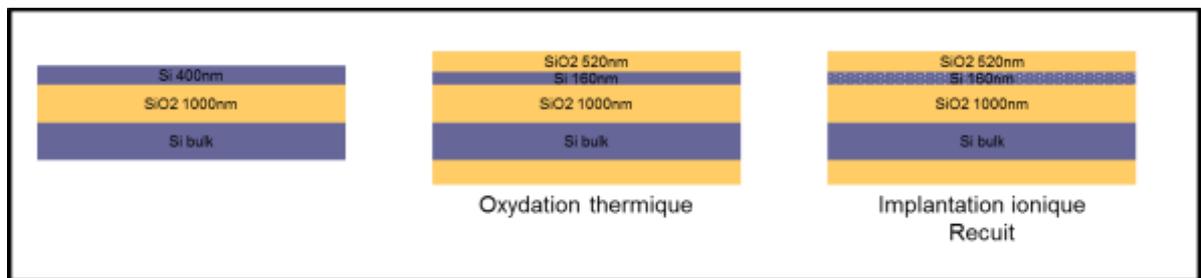
La fabrication des plaques BOTTOM contenant les circuits CMOS est en très grande partie réalisée par ST microelectronics. Nous recevons les plaques avec toutes les couches de l'empilement jusqu'au métal 3. Les plaques sont encapsulées par une couche de protection. Nous réalisons après réception des plaques les étapes permettant la préparation de l'interface de collage.

Ces étapes consistent en la réalisation d'une couche d'oxyde plane dont la qualité est primordiale pour obtenir un collage de bonne qualité. La figure III.16 présente le détail de l'enchaînement des étapes réalisées au Leti pour la préparation de surface. Après retrait de la couche de protection nous réalisons un dépôt PECVD 400°C de 60nm de SiN. L'épaisseur du dépôt est contrôlée par ellipsométrie afin de la connaître avec précision pour les étapes de gravure qui suivront. Nous devons réaliser une couche d'oxyde la plus plane possible, cette couche deviendra l'interface de collage. Pour un meilleur résultat, nous avons décidé de procéder à une double planarisation. Nous réalisons un premier dépôt de SiO<sub>2</sub> de 700nm à l'aide d'un dépôt PECVD 400°C de tétraéthyle d'orthosilicate (TeOS). Une première planarisation mécano-chimique (CMP) réduit l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> à 200nm. Un second dépôt de SiO<sub>2</sub> de 600nm utilisant un procédé identique puis une seconde CMP permet d'obtenir une épaisseur finale de 300nm. A la suite de ces étapes les plaques plaque BOTTOM sont prêtes à être collées.



**Figure III.16** Flot de fabrication permettant la réalisation de l'interface de collage sur les plaques **BOTTOM**.

Les étapes réalisées sur les plaques top sur lesquelles seront ensuite fabriqués les nanofils doivent permettre (i) le dopage du silicium et (ii) la préparation de l'interface de collage. Nous utilisons des plaques SOI PRIME P (100) de 200mm de diamètre avec un film silicium de 400nm et un BOX de 1000nm. La figure III.17 présente les étapes de préparation de surface des plaques top.



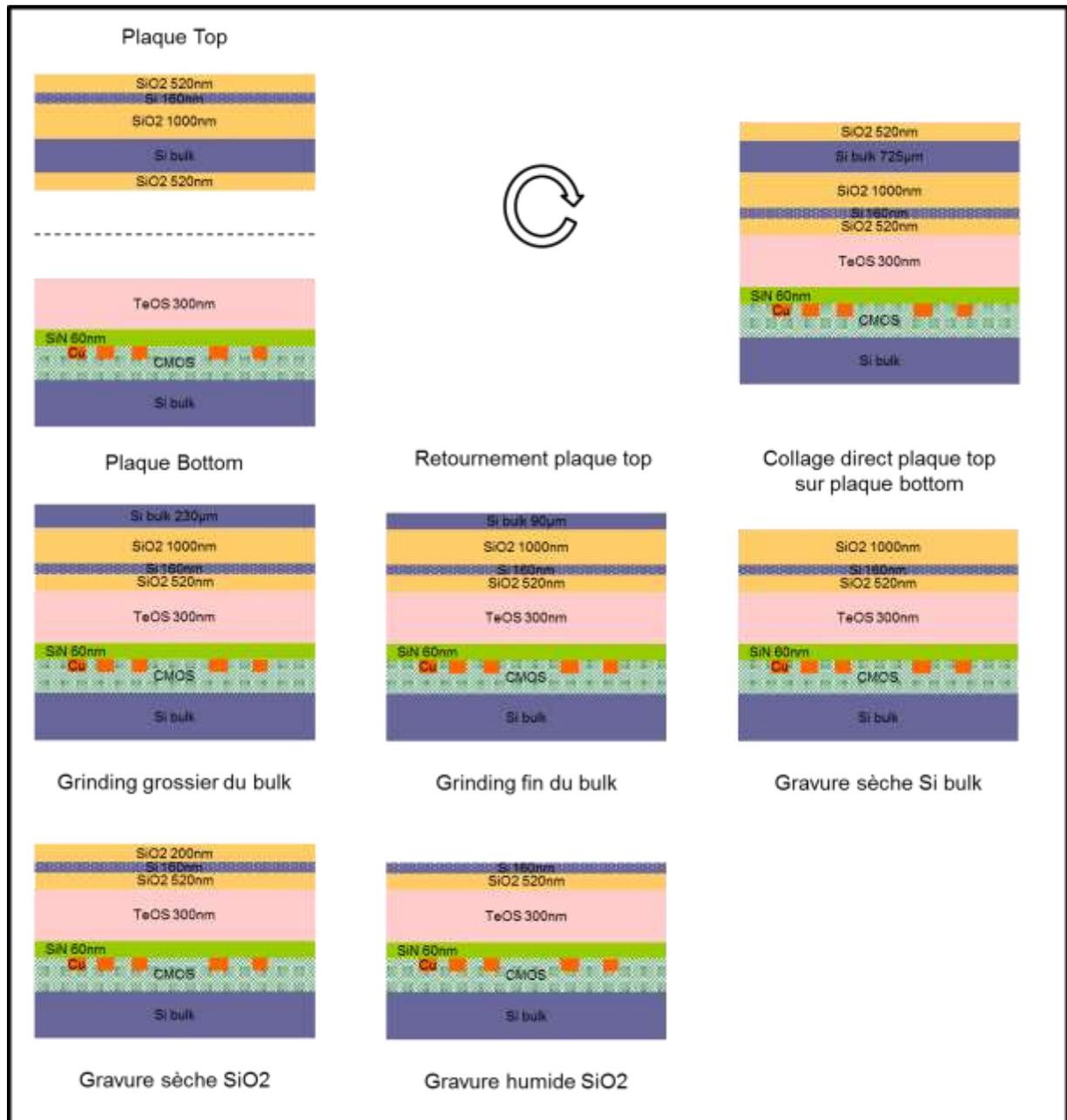
**Figure III.17** Flot de fabrication permettant la réalisation de l'interface de collage sur les plaques **TOP**.

L'épaisseur du film de silicium définira à terme l'épaisseur des nanofils, dans notre étude nous souhaitons avoir des nanofils de 160nm d'épaisseur. De plus l'interface de collage doit être constituée par un oxyde de silicium le plus lisse possible. Afin de satisfaire les deux contraintes nous effectuons une oxydation thermique. Pour obtenir le film de silicium de 160nm on procède donc à une oxydation de 520nm ce qui consommera 240nm de silicium. Pour cela on place les plaques dans une atmosphère gazeuse composée d'O<sub>2</sub> et de HCl chauffée à 1050°C pendant 1h.

Afin de réaliser le dopage du film de silicium nous réalisons une implantation ionique d'atome de Bore avec une énergie de 190 KeV et une dose de  $1,5 \cdot 10^{19}$  at/cm<sup>2</sup>. L'énergie d'implantation est choisie pour permettre aux atomes de bore de pénétrer dans le silicium à travers l'épaisse couche de silicium. Après l'implantation, un recuit de 5min sous atmosphère 100% N<sub>2</sub> chauffée à 1050°C est effectué dans le but

de reconstruire la maille de silicium et d'activer les atomes dopants. Après le recuit le dopage équivalent du film de silicium est de  $5,5 \cdot 10^{19} \text{ at/cm}^3$ .

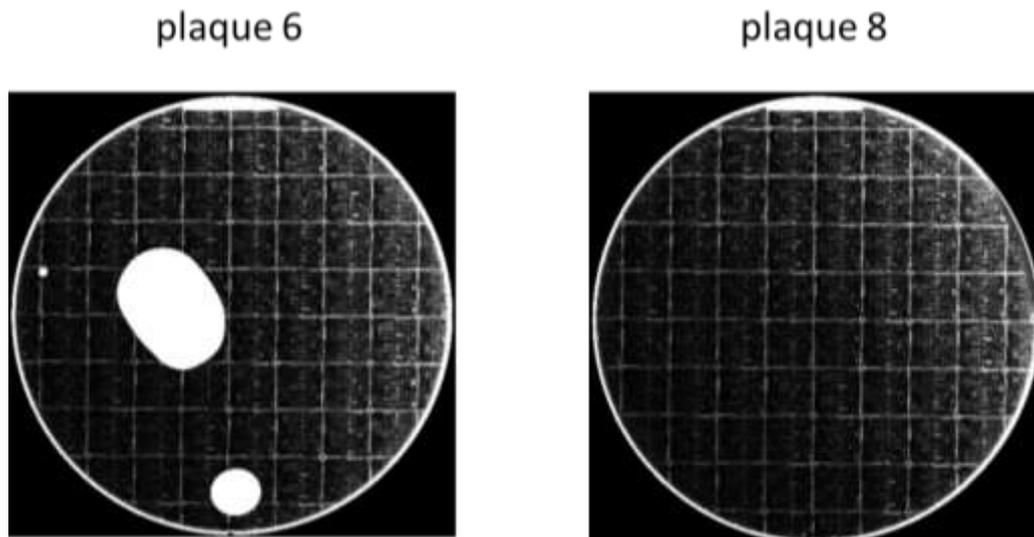
Une fois les surfaces des plaques TOP et BOTTOM prêtes, le collage direct hydrophile peut être réalisé. Une fois le collage effectué la face arrière des plaques TOP devra être traitée pour concevoir les nanofils. La figure III.18 présente les différentes étapes pour réaliser le collage et la préparation des plaques top avant la mise en forme des nanofils de silicium.



**Figure III.18** Flot de fabrication des plaques depuis le collage jusqu'à la gravure silicium permettant la réalisation des nanofils de la plaque TOP.

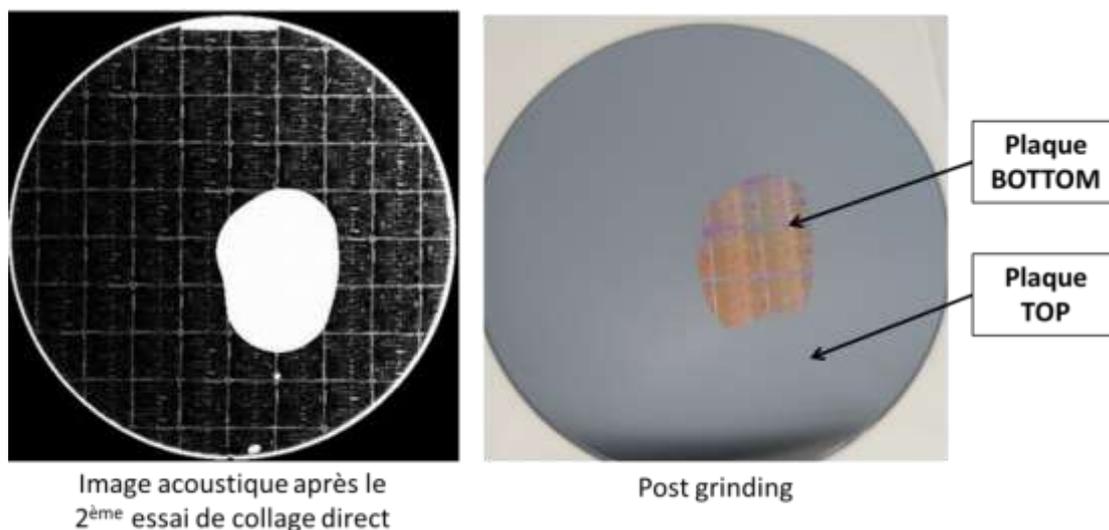
Après avoir réalisé l'étape de collage, nous vérifions la qualité de l'interface de scellement à l'aide de mesures d'impédance acoustiques. La figure III.19 présente les résultats des mesures acoustiques post collage. Sur les observations, les zones blanches témoignent de la présence de bulles d'air ce qui constitue un défaut de collage tandis que les zones noires et grises décrivent les zones bien

collées. Les observations de la plaque 6 mettent en évidence des défauts de collage importants tandis que l'interface de collage de la plaque 8 paraît de très bonne qualité. La tenue mécanique des plaques collées pendant la fabrication et notamment pour les étapes de CMP est directement liée à la qualité de l'interface de collage. La plaque 6 a été décollée puis collée une seconde fois sans que les résultats soient meilleurs cette plaque a néanmoins suivi le reste de la fabrication pour mettre en évidence l'importance de la qualité de l'interface de collage.



**Figure III.19 Image acoustique après collage des plaques TOP et BOTTOM.**

Avant de pouvoir graver les nanofils de silicium dans le film SOI, nous devons effectuer un retrait total du silicium bulk et du box. La première étape de mise à nue du silicium est un amincissement mécanique grossier d'environ 500 $\mu\text{m}$  (une plaque fait environ 725 $\mu\text{m}$  d'épaisseur). Après une mesure de vérification, un second amincissement plus fin permet de réduire l'épaisseur du silicium bulk à 90 $\mu\text{m}$ . A la fin de cette étape nous avons pu constater l'effet du mauvais collage de la plaque 6. En effet un morceau de la plaque 6 qui présentait des bulles s'est arraché laissant apparaître la plaque BOTTOM. La figure III.20 présente la photo de la plaque ayant subi un arrachage pendant l'étape de grinding et l'image acoustique associée.

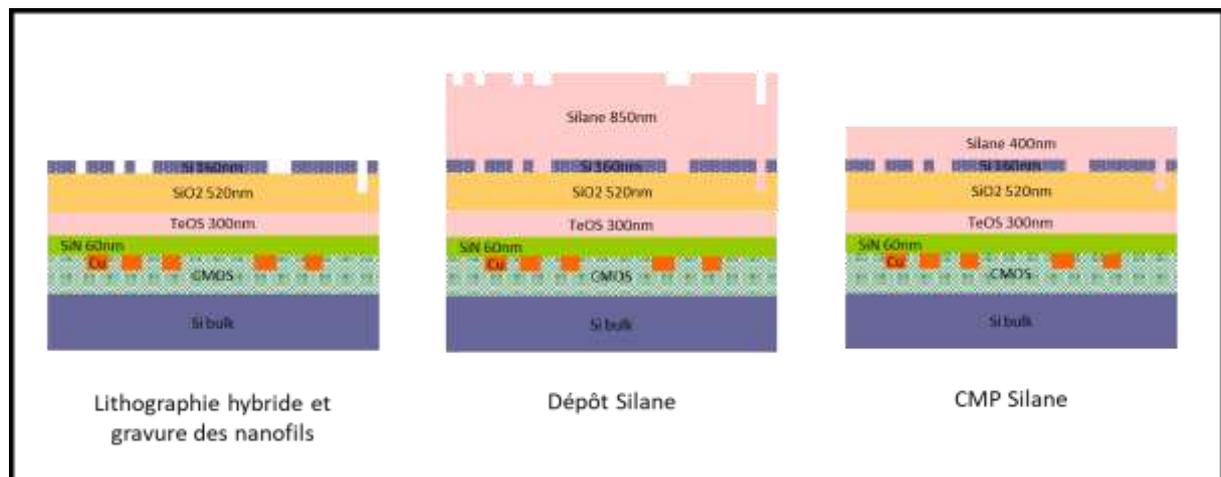


**Figure III.20 Image acoustique de la plaque 6 après le second collage et une photo de la plaque avec un arrachement survenu pendant un amincissement mécanique.**

Un fois le silicium bulk aminci les plaques subissent un nettoyage puis une gravure sèche à base d'Hexafluorure de soufre ( $SF_6$ ). Cette gravure a l'avantage de présenter une très bonne sélectivité oxyde/Si. Il est donc possible d'obtenir une surface gravée propre en pratiquant une légère sur-gravure sans pour autant attaquer trop l'oxyde et ainsi repartir d'une surface la plus plane possible pour la gravure suivante. Pour achever la préparation de surface, il reste maintenant à graver les 1000nm d'oxyde. Cette gravure est réalisée en deux étapes, avec d'abord une gravure sèche de 800nm, puis une gravure humide de 200nm à base de fluorure d'ammonium  $NH_4F$  et d'acide fluorhydrique HF. Après une vérification des épaisseurs des films résiduels les plaques peuvent subir les étapes permettant de mettre en forme le silicium.

### Réalisation des nanofils de silicium

La figure III.21 présente les étapes de gravure du silicium et d'encapsulation avant reprise de contact. La réalisation des nanofils dans le silicium utilise une technique de photolithographie et de gravure semblable à celle décrite dans la fabrication des électrodes dans le chapitre II. Nous utilisons une photolithographie hybride, c'est-à-dire une lithographie e-beam combinée avec une lithographie DUV. Cette lithographie hybride permet de dessiner les motifs en deux phases : la lithographie DUV permet de faire rapidement des motifs larges (>400nm) tandis que la lithographie e-beam permet de dessiner précisément les motifs fins impossibles à résoudre en lithographie DUV. Il serait possible d'utiliser uniquement la lithographie e-beam mais le temps machine serait trop long.

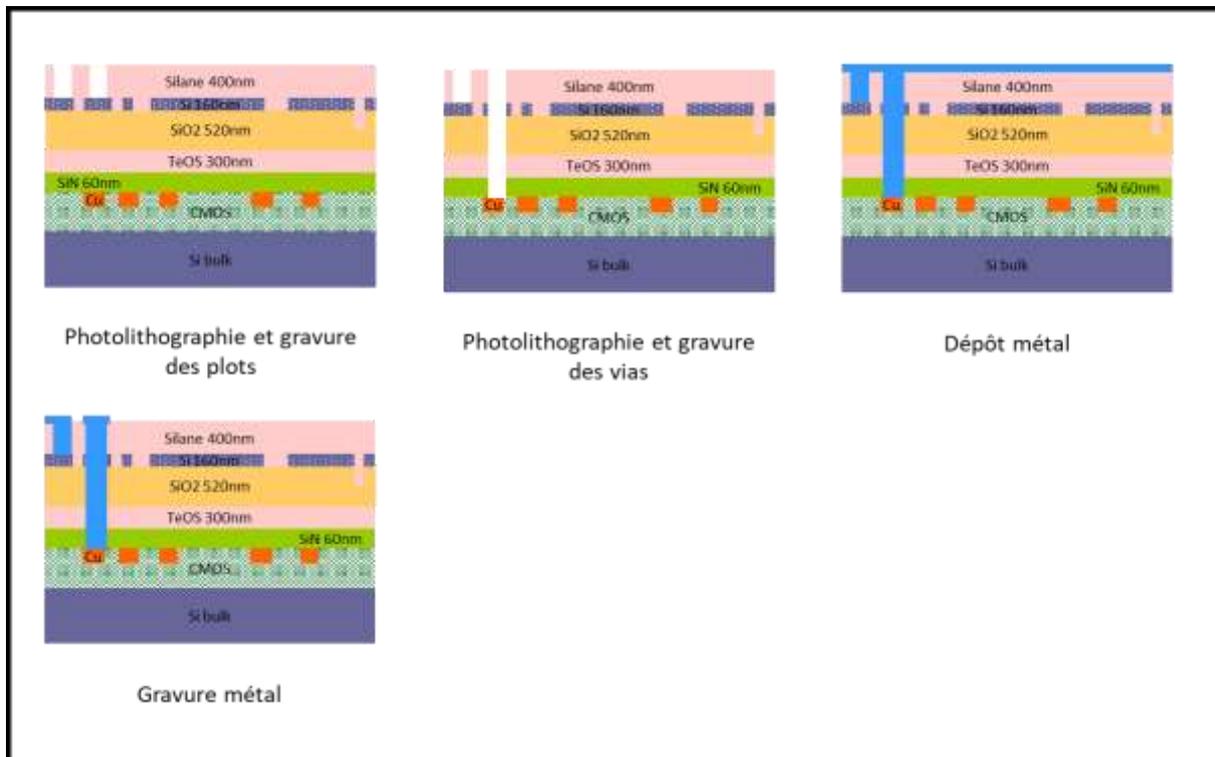


**Figure III.21 Flot des étapes de gravure de silicium et d'encapsulation avant la réalisation des vias**

Après la photolithographie hybride, une gravure sèche est réalisée pour former les nanofils de silicium dopés. Nous souhaitons ensuite réaliser des contacts métalliques entre les nanofils et le circuit CMOS. Nous devons donc d'abord encapsuler tous les motifs dans une couche de Silane servant d'isolant électrique et de masque dur pour la lithographie et la gravure des cavités. Pour cela un dépôt PECVD 400°C de Silane  $SiH_4$  de 850nm est réalisé. Ce dépôt étant conforme une CMP est ensuite réalisée pour permettre de réduire la topographie sur les plaques. La CMP a pour effet de réduire l'épaisseur de la couche de Silane à 400nm.

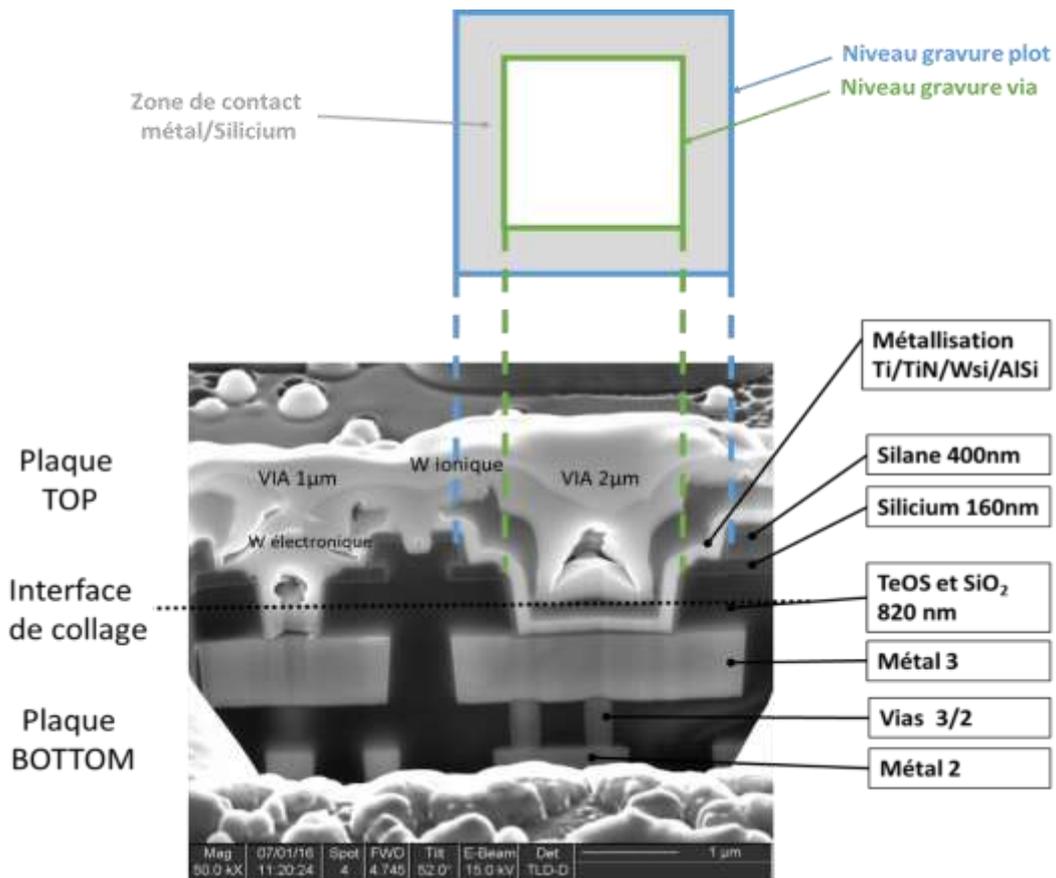
## Réalisation des vias entre plaque TOP et plaque BOTTOM, et des plots

La figure III.22 présente les étapes de réalisation des vias entre plaque TOP et plaque BOTTOM et des plots métalliques.



**Figure III.22** Flot des étapes permettant la réalisation des vias, des plots et leurs métallisations

La gravure des plots et des vias se fait en plusieurs étapes. En effet les plots et les vias ne font pas la même profondeur. Il faut donc avec un premier masque, graver toutes les zones plots et via sur 400nm. Ceci permet de retirer l'épaisseur de silane des zones concernées. Avec la seconde photolithographie seules les zones des vias sont dégagées. La figure III.23 décrit schématiquement les différents niveaux de masques et une image en coupe des vias. Afin d'avoir une surface de métallisation du Silicium large nous procédons à une gravure avec 2 niveaux de lithographie de largeurs différentes. On constate que la métallisation crée un contact entre le silicium de la plaque top et le cuivre de la plaque BOTTOM. La gravure via est une gravure multicouche permettant de graver successivement 160nm de silicium puis 520nm SiO<sub>2</sub> thermique, puis 300nm de TeOS et enfin 60nm de SiN.



**Figure III.23 Schéma de réalisation des vias pour connecter le silicium de la plaque TOP et le cuivre de la plaque BOTTOM. Deux niveaux de masques permettent des gravures de largeurs différentes.**

Une fois la gravure des vias effectuée, les étapes de métallisation peuvent commencer. Pour assurer un contact électrique de bonne qualité, la métallisation doit satisfaire plusieurs propriétés physiques et électriques. D'abord il faut que le contact électrique sur les plots de métal 3 de la plaque BOTTOM soit de bonne qualité. Pour cela la couche de métallisation formée doit être continue entre le fond des vias et la surface de la plaque. La couche de métal doit donc être assez conforme. Ensuite il faut que la résistivité du via soit la plus faible possible. Pour cela les matériaux utilisés doivent être les plus épais possibles et les moins résistifs possibles. Différents tests et études de métallisation ont été réalisés. Nous avons choisi une métallisation multicouche Ti/TiN/Wsi/AlSi. Dans cet empilement chacune des couches a un rôle précis. L'AlSi est utilisé pour ses propriétés de conduction électrique et car il permet de reprendre le contact soit par wire-bonding soit en posant les pointes de caractérisation dessus. L'AlSi n'est pas très conforme on a donc décidé de déposer une couche de WSi très conforme, pour assurer le contact électrique depuis la surface jusqu'au fond des vias. Ces deux couches de métaux pouvant diffuser dans les autres couches de matériaux nous devons rajouter une couche servant de barrière de diffusion. Le TiN joue ce rôle de barrière de diffusion. En revanche le TiN n'a pas une bonne tenue mécanique. Une couche de Ti a été ajoutée aux multicouches de métallisation des vias afin d'augmenter la tenue mécanique des couches de métallisation dans les vias. Tous les dépôts de métallisation étant faits en pleine plaque on doit maintenant retirer les parties non utiles pour le fonctionnement électrique final. On réalise donc une photolithographie puis une gravure sèche du multicouche afin de ne conserver que le multicouche métallique aux endroits désirés. Après un stripping agressif pour retirer les résidus de gravure et un recuit forming gaz pour réduire le piégeage de charge aux interfaces métal/ SiO<sub>2</sub>, les plaques sont prêtes pour la fabrication des cavités au-dessus des nanofils.

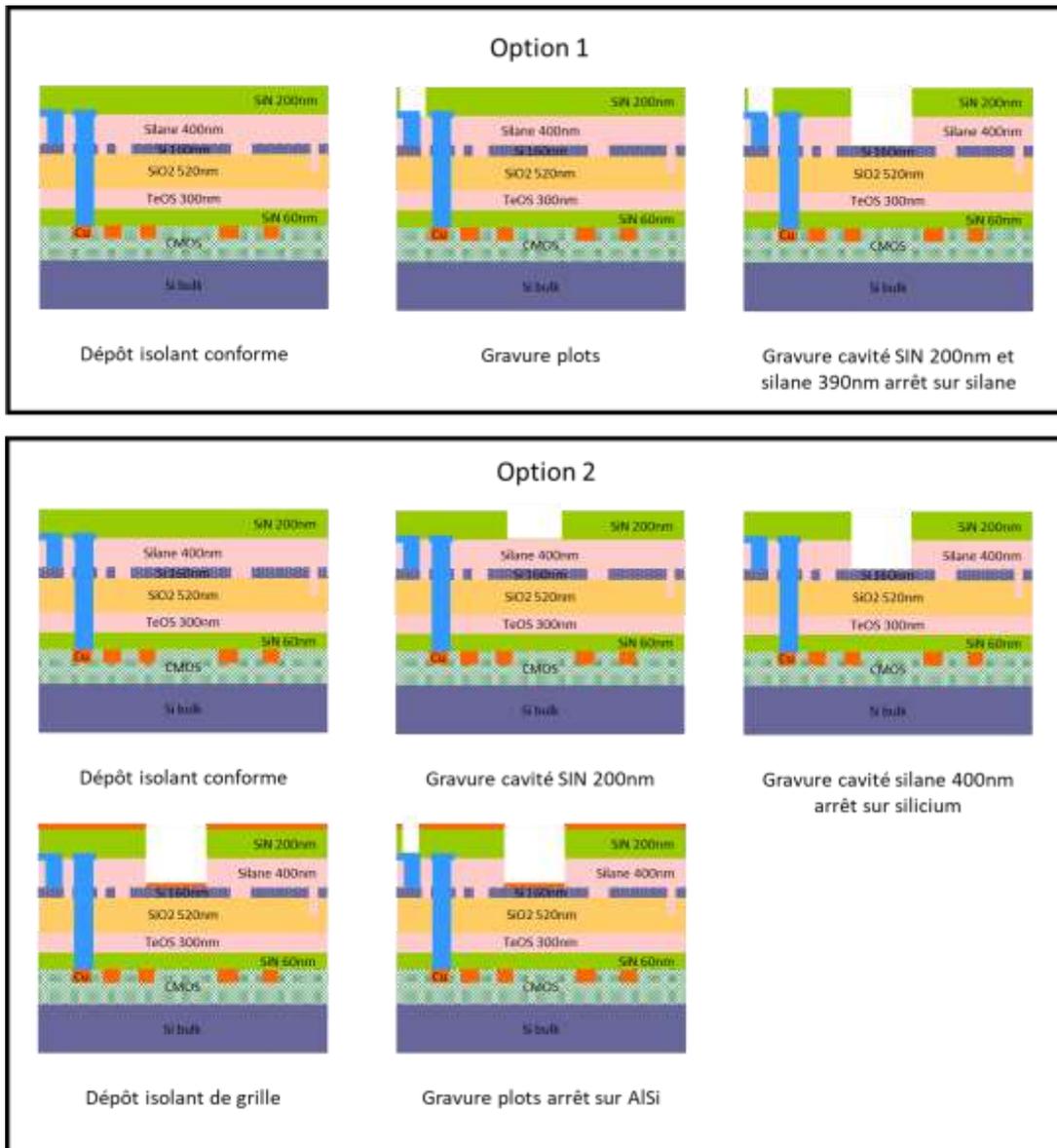
## Fabrication des cavités

Nous devons maintenant fabriquer les cavités permettant d'accueillir l'électrolyte à l'aplomb des nanofils de silicium. Dans un premier temps nous devons isoler électriquement les vias métalliques se trouvant à proximité de l'emplacement des futures cavités. Ceci a pour but d'assurer le bon fonctionnement électrique des structures à base de nanofils de silicium et de limiter les conceptions parasites entre l'électrolyte et les vias.

Comme nous l'avons présenté précédemment dans ce chapitre, la qualité de l'isolant de grille et sa composition sont des points clés dans les technologies de type ISFET. Si nous avons à choisir nous aurions fait différents tests d'isolant de grille et notamment une bicouche SiO<sub>2</sub> thermique/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 10nm et une couche d'arrêt avec une bonne sélectivité de gravure avec le matériau de grille. Notre flot de fabrication étant identique pour plusieurs projets il est impossible d'avoir un empilement optimisé pour la détection. Nous avons donc dû réfléchir à des solutions pour obtenir le meilleur isolant de grille dans notre configuration. La première solution étant d'essayer de garder une couche de silane restante de 10 à 20nm en effectuant une gravure sèche au temps. La seconde solution étant de retirer tout le silane sur les nanofils puis de redéposer un nouveau matériau dont on maîtriserait l'épaisseur. Le tableau III.2 et la figure III.24 présentent les avantages et inconvénients de chacune des deux options technologiques et un résumé des étapes de fabrication nécessaires à la réalisation de ces options.

**Tableau III.2 Comparaison des deux options technologiques pour la fabrication des isolants de grille de nos dispositifs**

N°	Flot de fabrication	Inconvénients	Avantages
1	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dépôt d'un isolant conforme</li> <li>- Lithographie du niveau plots</li> <li>- Gravure de l'isolant conforme</li> <li>- Stripping</li> <li>- Lithographie du niveau cavité</li> <li>- Gravure isolant conforme puis gravure silane arrêt sur silane</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Epaisseur restante en fin de gravure mal maîtrisée</li> <li>- Inhomogénéité de gravure importante entre bord et centre de cavité</li> <li>- La qualité du silane restant peut être altérée à cause des nombreux procédés de fabrication qui l'on touché</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Peu d'étapes de fabrication</li> </ul>
2	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dépôt d'un isolant conforme</li> <li>- Lithographie du niveau cavité</li> <li>- Gravure de l'isolant conforme arrêt sur silane</li> <li>- Gravure Silane arrêt sur silicium</li> <li>- Stripping</li> <li>- Dépôt du matériau de grille</li> <li>- Lithographie du niveau plots</li> <li>- Gravure du matériau de grille avec arrêt sur isolant conforme</li> <li>- Gravure isolant conforme arrêt sur AlSi</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Beaucoup d'étapes de fabrication</li> <li>- Limitation thermique au type de matériau déposé</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Choix du matériau de grille (choix limité par le budget thermique)</li> <li>- uniformité du dépôt plus importante</li> </ul>



**Figure III.24 Comparaison des deux options technologiques pour la fabrication des isolants de grille de nos dispositifs.**

Nous avons opté pour l'option technologique numéro 2. On commence donc par déposer un isolant conforme. Nous avons choisi de réaliser un dépôt SiN PECVD 400°C de 200nm. Après une photolithographie du niveau cavité une gravure sèche permet de retirer la totalité du SiN à l'aplomb des nanofils. La figure III.25 montre des images en coupe de nos dispositifs après la gravure du SiN des cavités. On remarque, sur la figure III.25, que le fond des cavités ne sont pas planes contrairement au résultat attendu. Après analyses nous savons que les « dômes » sont composés principalement de SiN n'ayant pas été correctement gravé. Après une étude des différentes causes possibles pour la présence de ces dômes nous pensons qu'ils sont dûs à une inhomogénéité de gravure consécutive à un défaut de stripping après la gravure de la couche de métallisation. La figure III.26 montre un aperçu de la plaque entre la gravure de la couche de métallisation et le dépôt du SiN d'encapsulation. Des défauts de forme semblable aux dômes sont visibles sur ces images. N'ayant à ce moment-là plus qu'une seule plaque viable nous avons décidé de poursuivre la fabrication malgré ces défauts tout en sachant que l'épaisseur et la nature de la couche isolante serait différente de celle envisagée au début de fabrication.

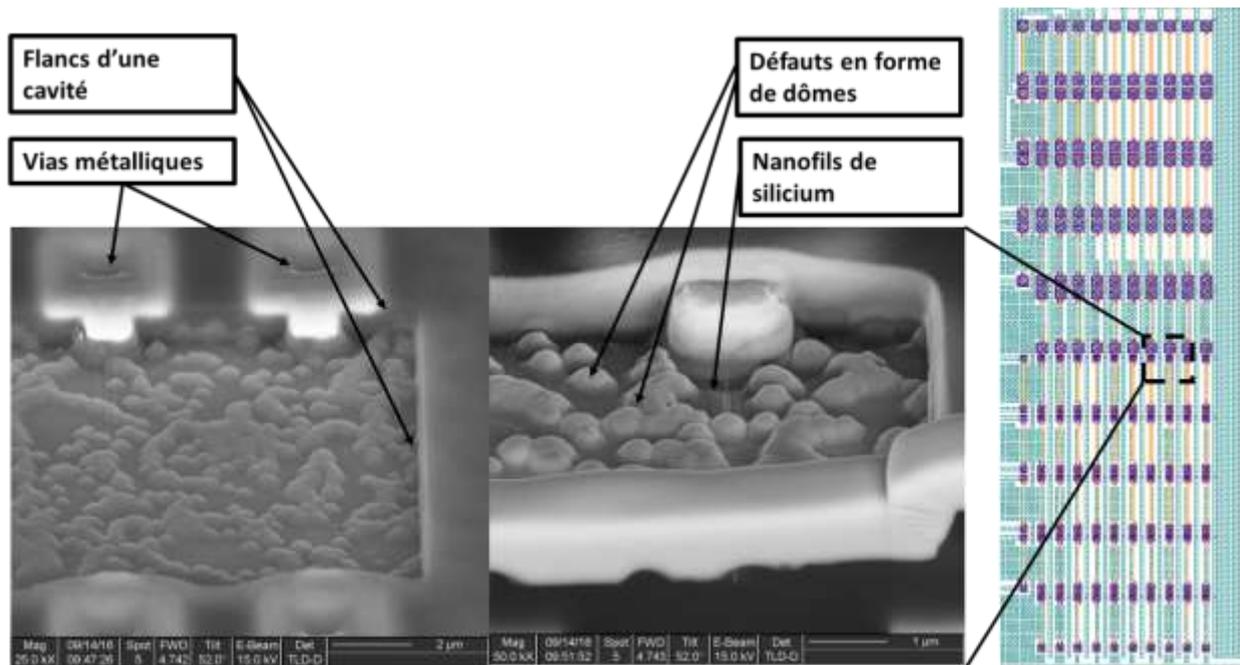


Figure III.25 Image en coupe des cavités contenant les nanofils après la gravure SiN

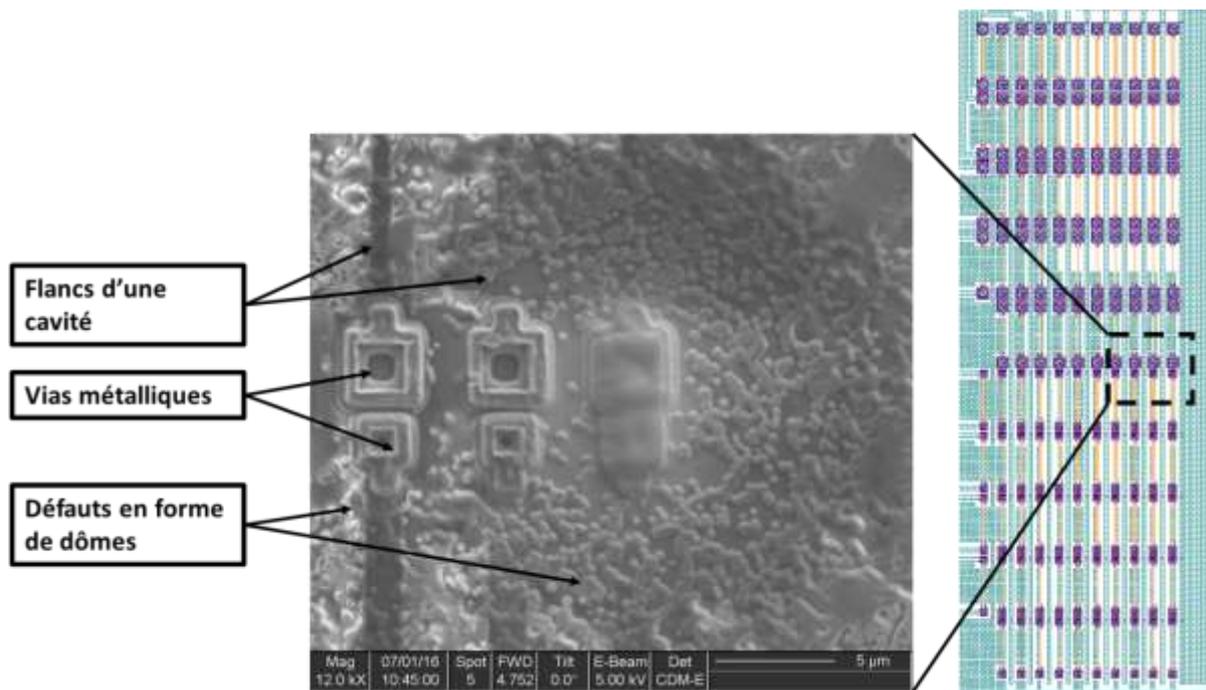


Figure III.26 Image FIB des zones contenant les nanofils après la gravure métal

On réalise ensuite le dépôt de la couche qui sera notre isolant de grille. Nous avons choisi de réaliser un dépôt PECVD de 20nm de TEOS. Nous avons choisi de faire ce dépôt à 400°C pour ne pas modifier le profil de dopage des nanofils de silicium et pour ne pas nuire aux dépôts métalliques. Il reste maintenant à dégager les plots de caractérisation. Pour cela après avoir réalisé une photolithographie nous réalisons deux gravures sèches. La première permet de retirer les 20nm de TEOS tandis que la seconde permet de retirer les 200nm de SiN en s'arrêtant sur la couche d'AlSi. Après cette dernière étape de fabrication les dispositifs peuvent être testés afin de connaître leurs performances électriques. Pour cela nous allons réaliser plusieurs tests électriques :

- Une caractérisation de vérification technologiques du collage et de la continuité électrique entre la plaque TOP et la plaque BOTTOM. Pour cela nous utiliserons les motifs unitaires.
  - Un test d'adressage des nanofils de la matrice et alimentant successivement différents lignes et colonnes tout en lisant la réponse en courant sur le plot dédié.
  - Une caractérisation électrique de la résistivité des nanofils unitaire en fonction de leurs largeurs
  - Un test de fonctionnalité globale une fois le packaging mise en œuvre
- Les parties suivantes présentent les résultats des différents tests électriques.

### III.2.4. Caractérisations préliminaires des dispositifs en voie sèche

Afin de vérifier le bon fonctionnement des capteurs à base de nanofils, nous avons réalisé des mesures en cours de fabrication, à la fin du module de métallisation. Dans un premier temps nous avons cherché à savoir si le contact électrique entre les deux plaques était continu et peu résistif. Pour cela nous avons appliqué une tension entre les deux plots reliant un même nanofil d'un dispositif unitaire. Si un courant traverse les nanofils cela signifie qu'il y a effectivement un chemin de conduction continue plot/via/nanofils/via/plot, dans le cas contraire nous pourrions conclure que le chemin électrique est rompu (voir figure III.26). Afin de ne pas endommager les plots de toutes les puces mais d'avoir un échantillon de mesure suffisant, nous avons réalisé les mesures sur 9 des 36 puces disponibles sur un wafer. Lors des mesures nous avons constaté que seuls les motifs unitaires possédant des via  $2\mu\text{m}$  sont fonctionnels. Les motifs unitaires possédant des via de  $1\mu\text{m}$  ne sont pas fonctionnels. La figure III.27 présente un récapitulatif des valeurs de résistance mesurées pour les quatre dispositifs unitaires ayant des vias de  $2\mu\text{m}$  sur les 9 puces mesurées.

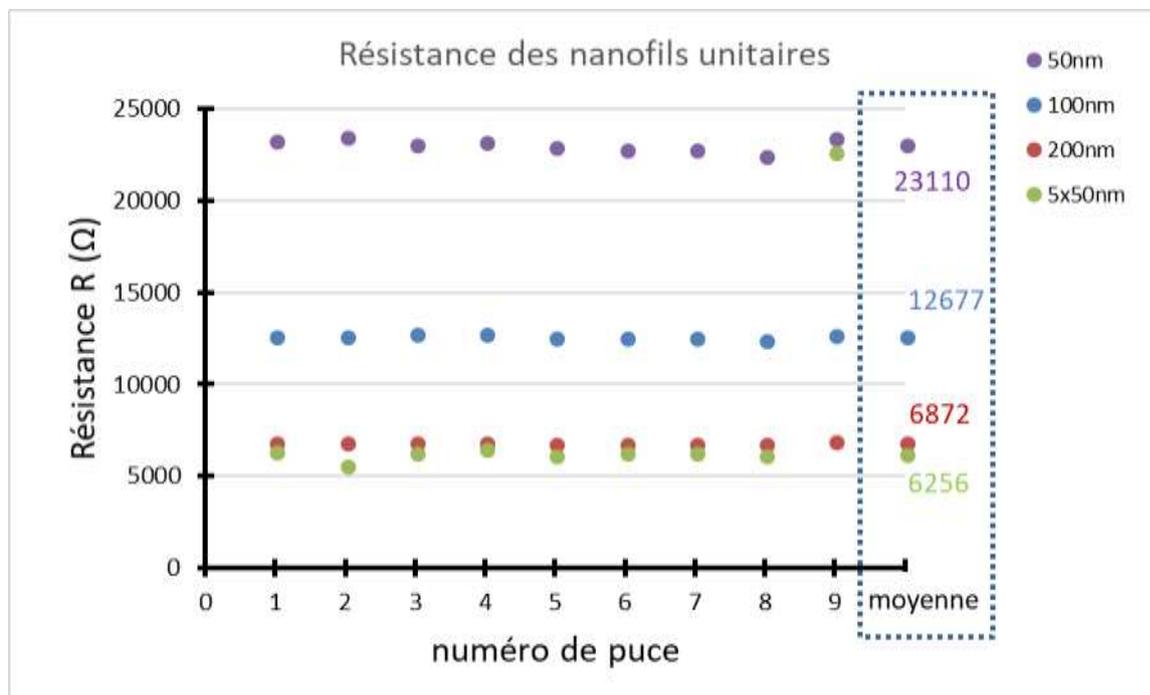
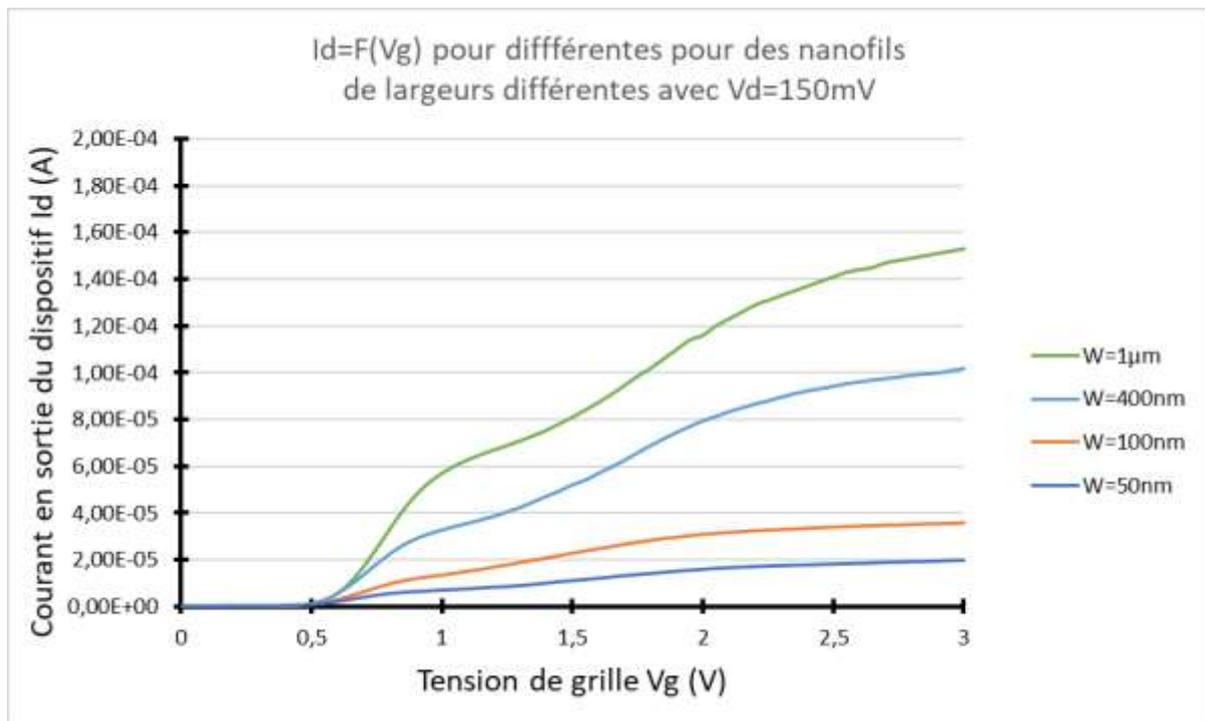


Figure III.27 Mesures des résistances des motifs unitaires pour différentes largeurs de nanofils, vue en coupe et schéma des dispositifs

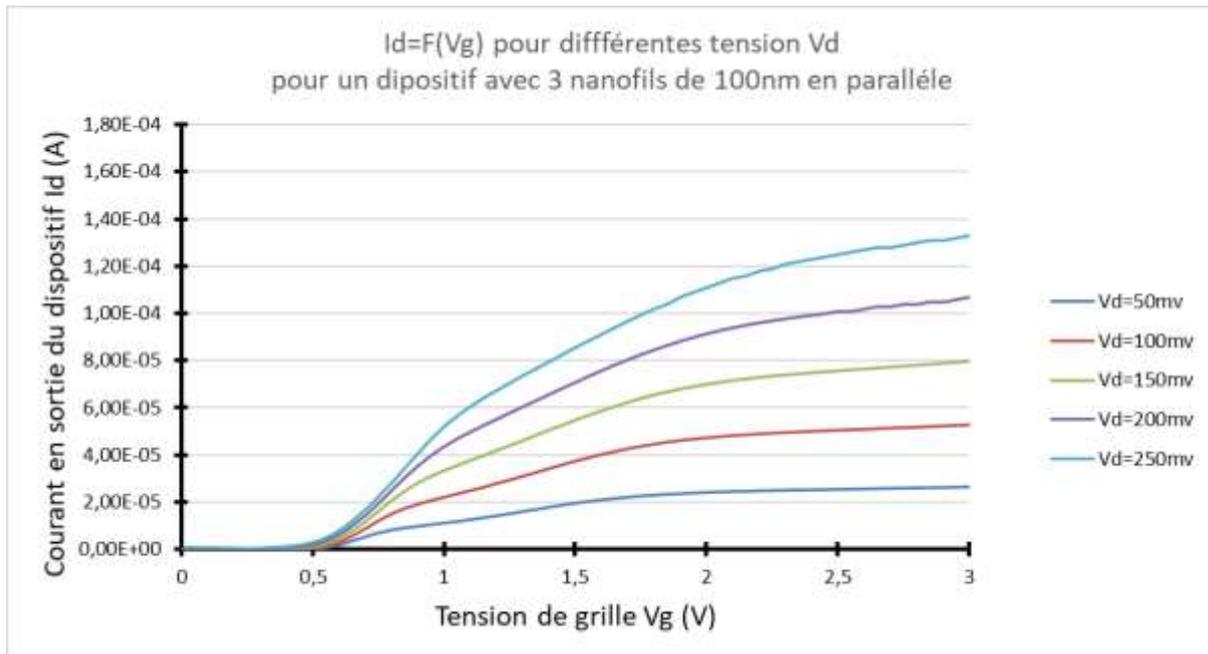
La première conclusion remarquable est le fait qu'il y ait peu de dispersion dans les valeurs des résistances. Nous pouvons en conclure que les ensembles via/nanofils sont morphologiquement semblables d'une puce à l'autre. Les nanofils sur les différentes puces d'une même plaque montrent donc peu de disparité de largeur même pour les plus petits motifs de 50nm de large. Cependant les points représentant les résistances des nanofils les plus étroits sont les plus dispersés on peut donc dire que c'est pour les motifs les plus étroits que la disparité sera la plus grande. Nous remarquons aussi une quasi linéarité entre les résistances des nanofils et leurs largeurs. Cela confirme la bonne fabrication des dispositifs car comme nous l'avons exposé dans le second chapitre de ce manuscrit la résistance d'un matériau est directement proportionnel à sa largeur. En conclusion nous pouvons dire que ces mesures valident la connexion électrique entre la plaque TOP et la plaque BOTTOM pour les via 2 $\mu$ m et montrent que la résistivité des nanofils est bien proportionnelle à leur largeur.

Nous devons maintenant réaliser des tests électriques pour savoir si l'adressage individuel des nanofils de la matrice fonctionne correctement. Pour réaliser ces mesures nous avons alimenté successivement plusieurs lignes et/ou colonnes de nanofils tout en lisant le courant circulant dans le plot de sortie commun à tous les dispositifs. La figure III.28 présente différentes courbes  $I_d=f(V_g)$  pour des dispositifs avec des nanofils de largeurs différentes.



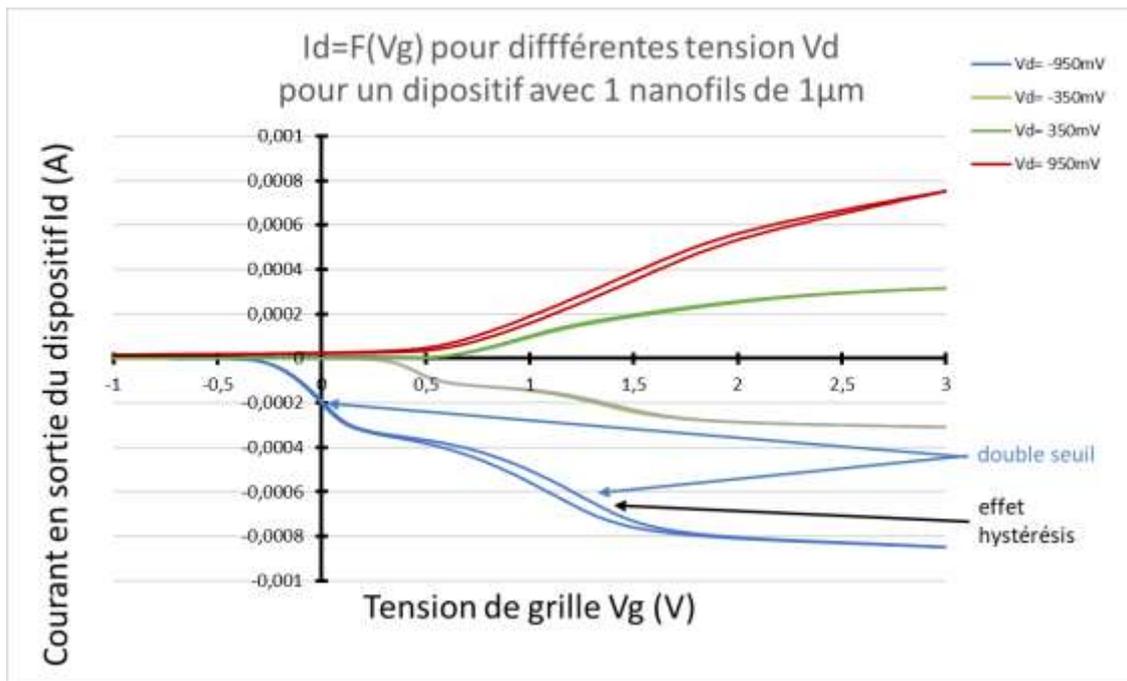
**Figure III.28 Caractéristique  $I_d=f(V_g)$  pour des nanofils contrôlés par des transistors de lecture de largeurs différentes avec  $V_d=150\text{mV}$ .**

Nous remarquons sur ces mesures une proportionnalité du courant traversant le système nanofil/transistor en fonction de la largeur des nanofils. Nous pouvons expliquer cela par le fait que le courant entrant dans le transistor est proportionnel à la largeur des nanofils comme on a pu le voir avec les mesures des motifs unitaires. Nous remarquons aussi que le comportement électrique de notre système de détection nanofil/transistor se comporte comme un transistor chargé par différentes résistances. Pour confirmer ce comportement électrique nous avons réalisé d'autres mesures. Nous avons décidé de faire varier la tension  $V_d$  appliquer entre le plot relié au nanofil et le plot relié à la sortie commune. La Figure III.29 présente différentes courbes  $I_d=f(V_g)$  pour différentes tensions  $V_d$  d'un dispositif composé de 3 nanofils de 100nm en parallèle.



**Figure III.29** Caractéristique  $I_d=f(V_g)$  pour différentes tensions  $V_d$  appliquées à un motif à 3 nanofils de 100nm de large contrôlé par un transistor de lecture.

Nous pouvons remarquer à l'aide de ces mesures que le courant  $I_d$  en sortie du transistor de pilotage est quasi proportionnel à la tension  $V_d$ . Cela traduit le bon fonctionnement du système nanofils/transistor car on sait que le courant  $I_d$  traversant un transistor MOSFET est proportionnel à la tension  $V_d$  appliquée entre sa source et son drain. On remarque aussi un double seuil sur la caractéristique en courant des dispositifs. Après plusieurs mesures nous pensons que le second seuil est dû à un comportement transistor parasite des nanofils. Pour étudier ce phénomène de double seuil nous avons réalisé des mesures plus poussées sur un dispositif possédant un nanofils de  $1\mu\text{m}$ . Nous avons réalisé des mesures  $I_d=f(V_g)$  avec des tensions  $V_d$  comprises entre  $-950\text{mV}$  et  $950\text{mV}$  pour des tensions  $V_g$  allant de  $-1\text{V}$  à  $3\text{V}$  puis de  $3\text{V}$  à  $-1\text{V}$ . La figure III.30 montre les mesures réalisées avec des valeurs de tensions de grille et de drain étendues.



**Figure III.29** Caractéristique  $I_d=f(V_g)$  pour différentes tension  $V_d$  appliquée. Nanofils de  $1\mu\text{m}$  de large contrôlé par un transistor de lecture.

Pour vérifier le comportement électrique de nos structures nous avons réalisé quelques simulations simples. Les simulations ne montrent pas le « double seuil » visible sur les mesures. Nous remarquons aussi que des tensions  $V_d$  négatives induisent un courant de conduction négatif et que la variation de  $V_d$  implique une variation proportionnelle du courant. Ensuite nous pouvons remarquer un effet hystérésis sur nos mesures. En effet la courbe de courant est différente que  $V_g$  varie de manière croissante ou décroissante. La simulation ne faisant qu'une résolution mathématique les effets parasites de conduction de nanofils que nous supposons ne seront pas pris en compte, cela peut cependant confirmer le comportement en courant des structures.

On remarque plusieurs choses importantes avec ces mesures préliminaires :

- Les motifs avec des vias de  $1\mu\text{m}$  ne sont pas fonctionnels, après analyse nous pensons qu'une sous-gravure de la couche de SIN lors de la fabrication des vias est responsable de ce problème technique.
- Tous les motifs unitaires avec des vias  $2\mu\text{m}$  testés sont fonctionnels, cela confirme la bonne fabrication des vias entre la plaque TOP et la plaque BOTTOM ainsi que la bonne réalisation des nanofils de silicium de la plaque TOP.
- Il y a peu de disparité entre les valeurs des résistances des nanofils unitaires mesurées sur les différentes puces, les motifs et les vias ont donc une morphologie et une résistivité semblable sur l'ensemble des puces.
- Il y a une bonne linéarité dans les résistances unitaires mesurées en fonction des dimensions des nanofils, ceci confirme que la lithographie et la gravure du silicium s'est correctement déroulée même pour les plus petits motifs de  $50\text{ nm}$ .
- L'adressage individuel des dispositifs fonctionne correctement, le plot de sortie permet de lire le courant traversant le nanofils choisi par l'adressage ligne et colonne.

- Il y a un impact des dimensions du nanofils sur le comportement en courant du transistor de sélection ce qui confirme que le comportement de la structure est semblable à un transistor chargé par une résistance. Aussi visible sur les simulations électriques utilisées pour la figure III.30.
- Le courant traversant le système nanofils/transistor varie en fonction de la tension de polarisation  $V_d$  comme on l'attend pour un transistor chargé par une résistance.

### III.2.5. Packaging des puces pour la réalisation de mesures en voie humide

Pour rappel nous souhaitons fabriquer des capteurs pouvant fonctionner avec un électrolyte localisé à l'aplomb de la matrice de nanofils. Pour contenir l'électrolyte nous avons déjà fabriqué une cavité sur nos puces. Cette cavité mesurant  $180\mu\text{m} \times 60\mu\text{m}$  est trop petite pour contenir assez de liquide pour plonger une électrode et réaliser correctement des mesures électriques. Le packaging doit permettre d'implanter une puce au cœur d'un dispositif complet permettant l'accueil d'un électrolyte ainsi que la connectique permettant de brancher des appareils de tests électriques. Nous avons choisi comme support une plaque de PCB recouverte de cuivre. L'usinage de ce PCB doit permettre la fabrication de lignes conductrices par gravure mécanique. Cette gravure permet de définir une zone d'accueil de la puce isolée électriquement du reste du PCB et des lignes permettant de connecter la puce à des plots. On réalise ensuite un bonding entre la puce et les lignes de la plaque, les plots du PCB permettent de souder des fils électriques permettant la connexion à toute une gamme d'instruments de mesure comme des générateurs de signaux ou des oscilloscopes. La cavité est un morceau de polymère transparent usiné aux dimensions désirées. Nous avons choisi une cavité pouvant accueillir  $2,1\text{cm}^3$ . L'utilisation de cette matière pour la cavité assure l'intégrité physique de la solution qu'elle hébergera. Une fois la puce collée sur le PCB on vient fixer la cavité avec un adhésif double face et de la colle. La figure III.31 présente des photos des différents blocs constituant le packaging de la puce ainsi que le montage final.

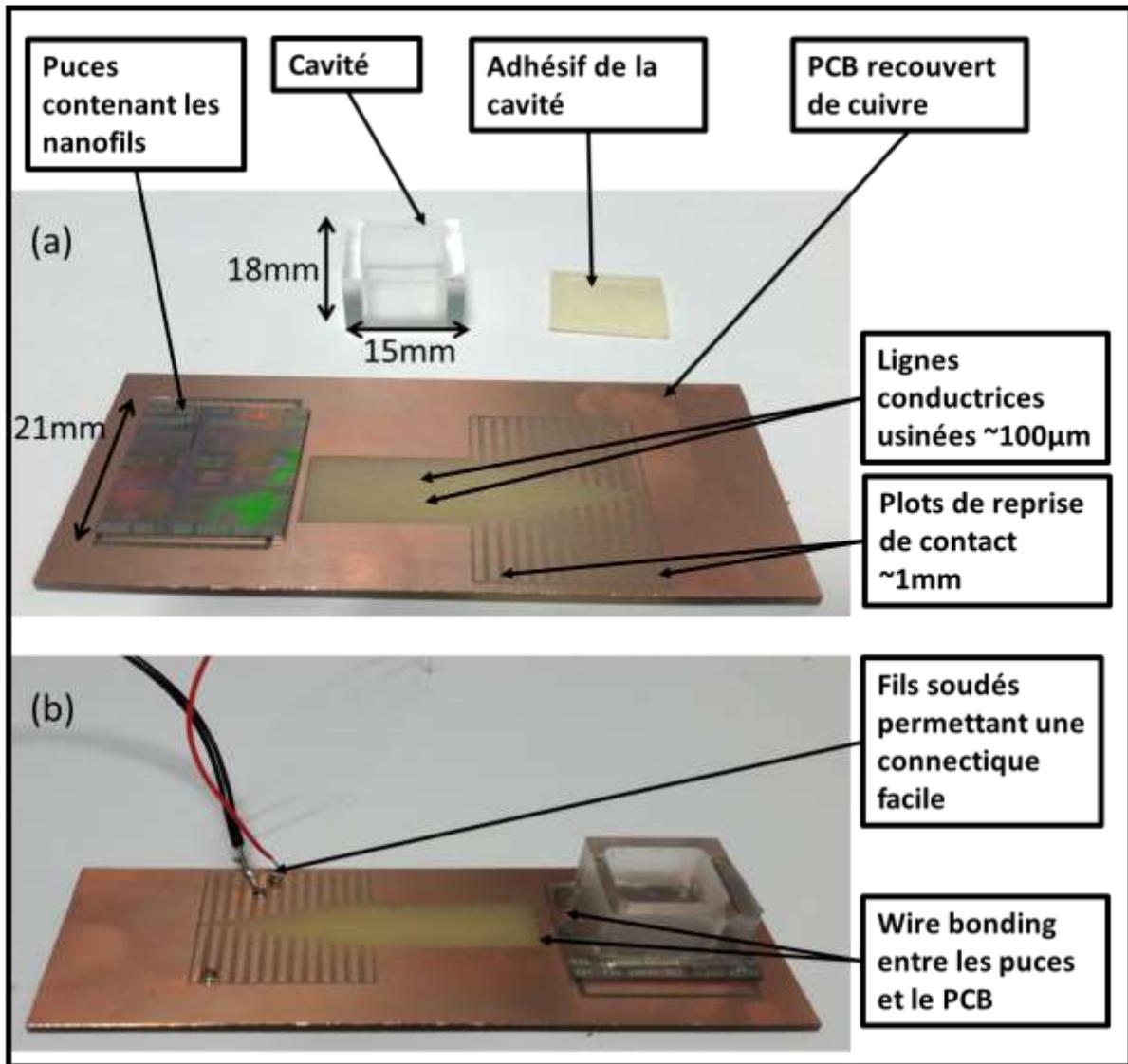


Figure III.31 Photo des différents constituants du dispositif final non assemblé (a) et aperçu du dispositif final assemblé (b).

### III.3. Conclusion et perspectives.

En conclusion on peut dire que nous avons réussi à réaliser la co-intégration d'une matrice de nanofils de dimensions variables et d'un circuit d'adressage et de lecture CMOS. Pour cela nous avons assemblé deux plaques de 200mm par collage direct puis fabriqué la mise en forme des nanofils sur la plaque TOP ainsi qu'une reprise de contact entre plaque top et plaque BOTTOM. La réalisation de mesures permet d'affirmer que les reprises de contact ont été bien réalisées et que les motifs de détection sont fonctionnels. Nous avons prouvé que nous arrivions à relier n'importe quelle partie du circuit CMOS de la plaque BOTTOM à son homologue en plaque TOP. Nous avons aussi vu que la fabrication des nanofils à largeur variable entre 50nm et 1µm est maîtrisée. Les premières mesures montrent un comportement électrique cohérent avec les simulations, mais un effet d'hystérésis et la présence d'un double seuil sur le comportement en courant de nos structures posent encore question. Les mesures préliminaires en voie humide montrent une sensibilité des nanofils de silicium à la tension de

polarisation de l'électrode de travail. D'autres mesures en voie sèche et en voie humide devraient permettre de savoir si la structure a un bon potentiel en tant que capteur.

Pour améliorer nos dispositifs nous avons plusieurs pistes. D'un point de vue technologique l'étude de différentes formes de nanofils de silicium (longueur, largeur et hauteur) ainsi que de différents types de nanofils (NMOS, PMOS, dopage) devrait être un atout pour maîtriser la sensibilité de nos dispositifs. On pourrait aussi fabriquer des structures avec différents empilements pour l'isolant de grille afin de maîtriser les différents flots de fabrication conduisant à différentes structures utilisées selon l'application visée. D'un point de vue fabrication nous avons encore quelques procédés de fabrication à développer notamment pour les vias afin de créer des structures plus denses et gagner en intégrabilité. Enfin, nous avons conçu une architecture d'adressage et de lecture différente des autres équipes de recherches. Selon les résultats il faudra donc changer ou pas l'architecture de détection et de lecture. Dans tous les cas nous devons augmenter les fonctions du circuit CMOS afin d'intégrer des fonctions de compensation et de mise en forme du courant pour obtenir un capteur le plus complet possible.

## -Chapitre 4-

Etude de la détection fine de charges à l'aide d'un nanofils de silicium et impact sur l'intégration

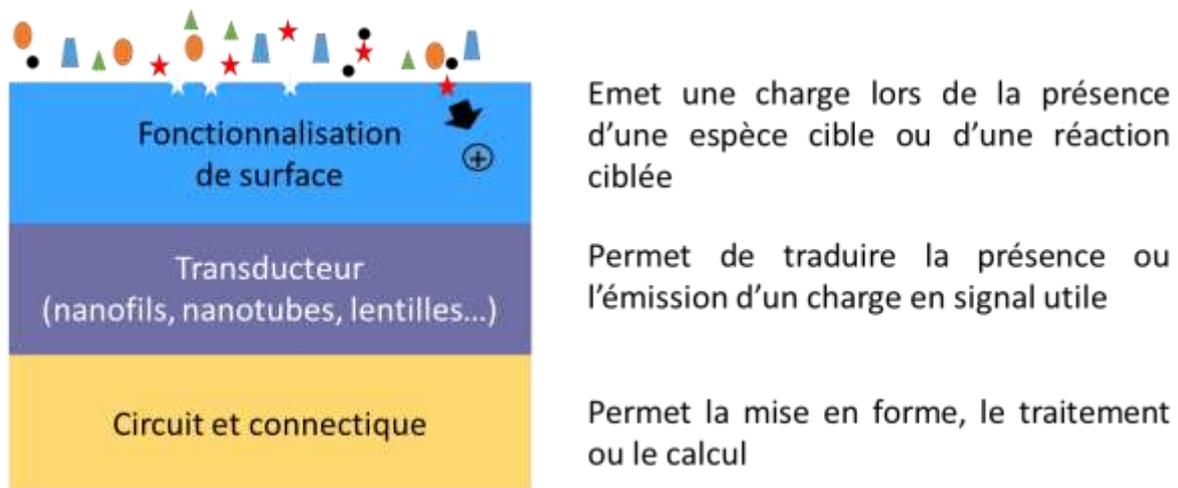
## IV. Etude de la détection fine de charges à l'aide d'un nanofils de silicium et impact sur l'intégration

Dans ce chapitre nous allons étudier la détection fine de charges à l'aide d'un nanofil de silicium fonctionnalisé par un objet biologique. Dans un premier temps nous nous intéresserons à l'intérêt d'une telle détection. Nous expliquerons ensuite le principe de détection que nous souhaitons utiliser puis comment et pourquoi nous avons décidé de l'étudier via des simulations électriques. Dans un second temps nous présenterons notre méthodologie d'étude ainsi que la structure de simulation conçue pour l'étude de la détection d'une molécule chargée dans un cas idéal (sans perturbations). Après avoir présenté l'impact des différents paramètres de conception et de fonctionnement sur la détectabilité d'une molécule chargée nous donnerons un bref aperçu d'une simulation de détection dans un environnement bruité. Nous analyserons comment optimiser la détection lors de l'utilisation d'un nanofil de silicium fonctionnalisé par un élément biologique dans un environnement bruité.

### IV.1. La détection fine de charges à l'aide de nanofils de silicium

#### IV.1.1. Intérêt de la détection fine de charge

Les biologistes et les biochimistes identifient et développent quotidiennement de nouveaux récepteurs biologiques afin de développer et d'améliorer le diagnostic médical et la sécurité par la détection d'agents pathogènes, infectieux ou dangereux. La plupart du temps ces récepteurs spécifiques sont utilisés en coopération avec des capteurs pour détecter des changements macroscopiques. La détection d'agents biologiques est généralement réalisée dans un milieu liquide mais il arrive que l'on travaille en milieu gazeux. On peut citer comme exemple les ISFET qui détectent les variations de concentration ionique [BER03] ou des structures détectant l'hybridation de l'ADN [BAR06]. Il reste que certaines applications de détections nécessitent une sensibilité à une petite quantité de molécule. Il existe de nombreux cas où la détection d'une molécule cible spécifique revient à la détection d'une particule chargée produite par une réaction chimique, biologique ou physique par l'intermédiaire d'un objet biologique ou d'une couche de matériau sensible spécifique. La détection d'objets biologiques ou de réactions peut donc être réalisée via la détection de charges. C'est le cas pour une protéine de polymérase qui émet une particule chargée à chaque base raccrochée lors de la duplication de l'ADN (explication plus loin dans le chapitre) [HAL16]. Nous cherchons donc à savoir si une structure à base de nanofils de silicium fonctionnalisés peut détecter une faible quantité de charge et idéalement une charge unique. De plus, les nombreux travaux menés sur la fonctionnalisation de surface sensible par des objets biologiques permettent d'entrevoir la possibilité de concevoir de nouveaux capteurs pour une gamme étendue d'espèces biologiques et chimiques à partir de la détection d'une ou plusieurs charges reflétant une réaction d'intérêt ou la présence d'un élément cible. Dans le domaine de la santé et du médical on pourrait par exemple détecter des marqueurs spécifiques de maladie contagieuse et ainsi faciliter le diagnostic. Pour la sécurité et le militaire nous pourrions détecter ou mesurer la présence d'éléments spécifiques comme les traces d'explosifs ou des polluants. La figure IV.1 montre un schéma expliquant le fonctionnement par détection de charge que l'on souhaite étudier.



**Fig IV.1 SCHEMA DE LA STRUCTURE DE BASE PERMETTANT LA CONCEPTION DE CAPTEUR A PARTIR DE LA DETECTION DE CHARGE.**

Reste le questionnement sur le transducteur. Pourquoi choisir le nanofils de silicium ? Les besoins actuels résident dans la conception de structures permettant une détection rapide et simple à mettre en œuvre. En effet de nos jours les techniques de détection, de captation et de mesures sont tellement efficaces que chaque échantillon peut être décomposé quasiment à l'atome près, le challenge ne réside donc pas dans la détection mais bien dans la miniaturisation, le gain d'autonomie, la facilité d'utilisation et la portabilité des appareils d'analyses. Pour la sécurité et le médical par exemple lorsqu'une épidémie survient il est difficile de contrôler rapidement les populations en des lieux stratégiques (aéroports, gares, hôpitaux, lieux excentrés dépourvus d'électricité...). Ces difficultés persistent car il faut souvent des moyens importants pour préparer les échantillons et mettre en œuvre des machines complexes autant d'un point de vue humain et infrastructurel que d'un point de vue des savoir-faire. Pour résoudre ces problèmes nous cherchons donc à fabriquer des appareils permettant d'utiliser des techniques de détection simples et rapides à utiliser au sein de dispositifs miniaturisés.

Beaucoup d'études portent sur la conception de capteurs innovants utilisant (i) des nanotubes de carbones [LI08, SIN06, TAN17, ZAP16] ou (ii) les nanofils de silicium comme médian de captation [PAT05, SHE16, WAN16]. Bien que les nanotubes de carbone aient des propriétés très intéressantes au niveau de la fonctionnalisation et des propriétés de conduction très prometteuses il reste néanmoins de nombreuses recherches à conduire pour augmenter le niveau de connaissance leurs fonctionnements électriques, le niveau de maîtrise de leurs fabrications et de leurs intégrabilités au sein de systèmes électroniques complets. Le nanofils de silicium, bien qu'ayant des propriétés de conduction moins bonnes que les nanotubes de carbones, sont des objets nanométriques dont la fabrication est bien mieux maîtrisée. La fabrication de dispositifs de 15nm de diamètre est possible et l'intégration de structures à base de nanofils de silicium et de circuits électroniques dans des structures compactes est maîtrisée [NAT14]. De plus les nanofils de silicium étant des structures nécessitant une faible puissance électrique nous pourrions utiliser des systèmes d'alimentation et de communication nomades déjà développés. Tout cela pourrait permettre d'utiliser des nanofils de silicium au sein d'une structure de détection simple, de taille réduite et autonome en énergie pour être utilisée à tout moment et en tous lieux. L'intérêt est donc de comprendre si une structure à base de nanofils de silicium fonctionnalisée avec un élément biologique est assez performante pour capter un phénomène impliquant peu de particules chargées et idéalement n'impliquant qu'une charge unique. Comment les nanofils de silicium peuvent détecter des charges ? Comment savoir quel type de nanofils de silicium permettrait la meilleure sensibilité ? Ces deux questions font l'objet des paragraphes suivants.

#### IV.1.2. Principe de base permettant la détection de charges à l'aide de nanofils de silicium

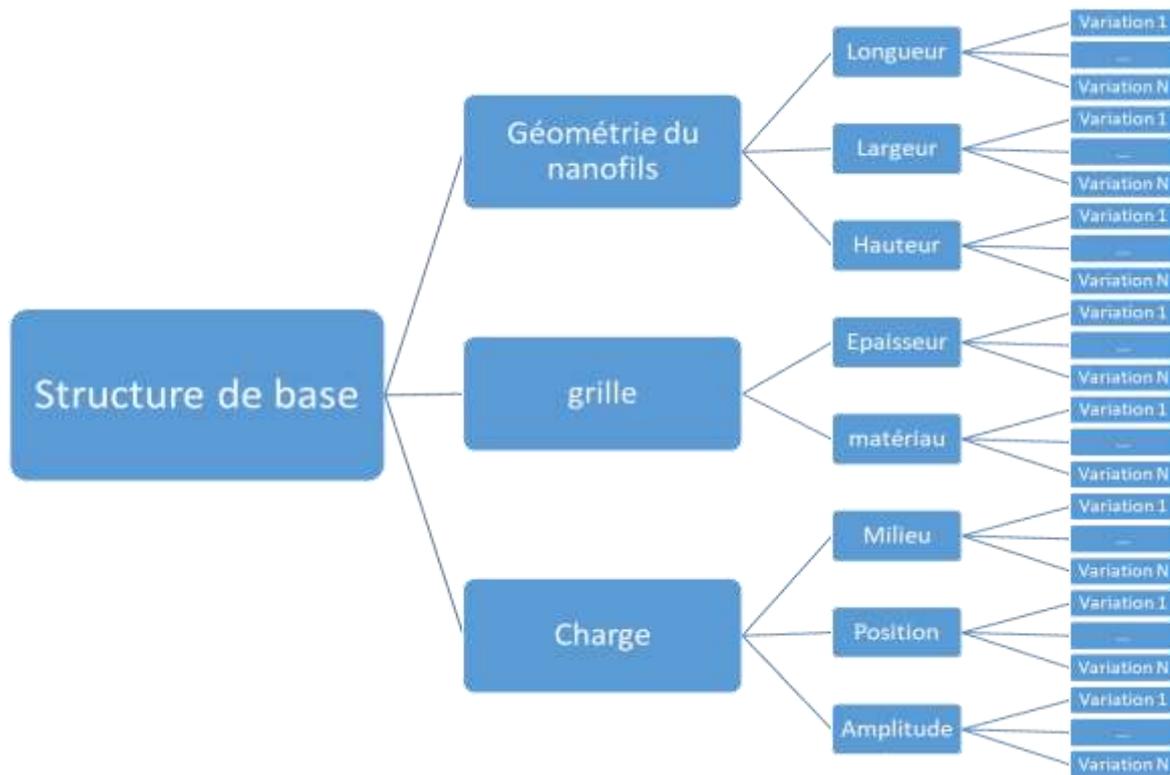
Un transistor MOSFET est composé de deux zones dopées (introduction de charges) que l'on appelle source et drain et d'un canal de conduction le plus souvent dopé à l'inverse des sources et drain de sorte à former des jonctions PN entre le canal et les zones source/drain. A l'aplomb du canal de conduction on place une grille séparée du silicium par un isolant de grille (souvent un oxyde ou un matériau à haute permittivité).

La section du canal conduction dépend de la quantité de charges accumulées et de la géométrie de la grille et de l'isolant de grille. Plus la tension de grille est grande plus le courant circulant dans le transistor sera important. Le courant traversant un transistor MOSFET est dépendant de la tension de grille mais pas de manière linéaire. Il existe une tension minimale à partir duquel on constate la circulation d'un courant dans le transistor. Cette tension appelée tension de seuil représente la tension à partir de laquelle le canal se forme puis s'agrandit. A partir de cette tension le courant augmente quasi linéairement puis atteint une valeur maximale.

Nous voulons utiliser ce type de dispositif dans notre structure de détection. Idéalement nous pourrions détecter la ou les charges générées par la réponse de l'objet biologique car cela devrait induire une différence de courant dans le nanofils a une tension de grille identique. En réalisant une caractérisation électrique ( $I_d=f(V_g)$ ) sans les charges induites par la détection et une caractéristique avec la ou les charges reflétant la détection on obtient des courants de conduction différents. Le but est de pouvoir mesurer cette différence de courant le plus finement possible. On veut ensuite savoir quel type de nanofils permet la meilleure détection mais aussi quantifier l'écart de performance de détection introduite par le changement d'un paramètre physique dans la structure. Pour analyser le plus finement possible l'impact de différents paramètres sur la détectabilité nous avons réalisé une étude par simulation. Dans la partie suivante nous expliquerons pourquoi nous avons choisi cette méthode.

#### IV.1.3. Intérêt de la simulation

A l'aide de notre étude nous voulons identifier l'impact des différents paramètres de fabrication du nanofils de silicium et des caractéristiques liées de l'objet biologique (dimensions, salinité de l'électrolyte) sur la sensibilité du dispositif globale à la détection de différents types de charges. Nous souhaitons par exemple comprendre et chiffrer l'impact de la géométrie du nanofils, du matériau constituant la grille mais aussi de la valeur de la charge. La figure IV.2 montre une représentation schématique du très grand nombre de variantes technologiques pouvant être testé.



**Fig IV.2 SCHEMA DE L'ARBRE DE SIMULATION. LE NOMBRE FINAL DE COMBINAISONS DE PARAMETRES A SIMULER EST TRES IMPORTANT.**

La simulation doit permettre d'appréhender et de prédire l'impact des différents paramètres technologiques et d'éliminer les options technologiques non concluantes afin de limiter le nombre d'options pour la réalisation de dispositifs.

Dans notre étude nous allons dans un premier temps réaliser une simulation TCAD permettant de connaître l'impact des paramètres de fabrication et de fonctionnement sur la détectabilité dans le cas idéal, ensuite les résultats de cette simulation seront introduits dans une simulation SPICE prenant en compte différentes sources de bruits inhérentes au fonctionnement réel pour avoir une idée plus précise du signal à traiter pour détecter une charge unique.

## IV.2. Simulation de la détection de particules chargées

### IV.2.1. Méthodologie

Comme pour l'exemple de la polymérase lors de la duplication de l'ADN [HAL16] les réactions permettant la libération de molécules chargées en réponse à un événement biologique ou chimique interviennent souvent dans un environnement liquide. Le fait de travailler dans des milieux aux propriétés différentes (solides, liquides) avec des matériaux différents et des interfaces hétérogènes ajoute une complexité importante dans la simulation du processus de détection. Dans notre étude nous nous plaçons dans le cas particulier de la détection de molécules chargées par effet de champ. Nous allons par ailleurs simuler un événement statique et non dynamique. Un modèle équivalent de l'électrolyte (milieux liquide contenant l'objet biologique) comme semi-conducteur a été développé et

éprouvé par B. Choi et al. [CHO15]. Ceci permet d'utiliser une astuce pour réduire la complexité de la simulation. Dans ce modèle la modification de la concentration saline de l'électrolyte (milieu liquide contenant l'objet biologique) est traduite par la modification des niveaux de densité d'état des bandes de conduction et de valence via l'équation suivante :

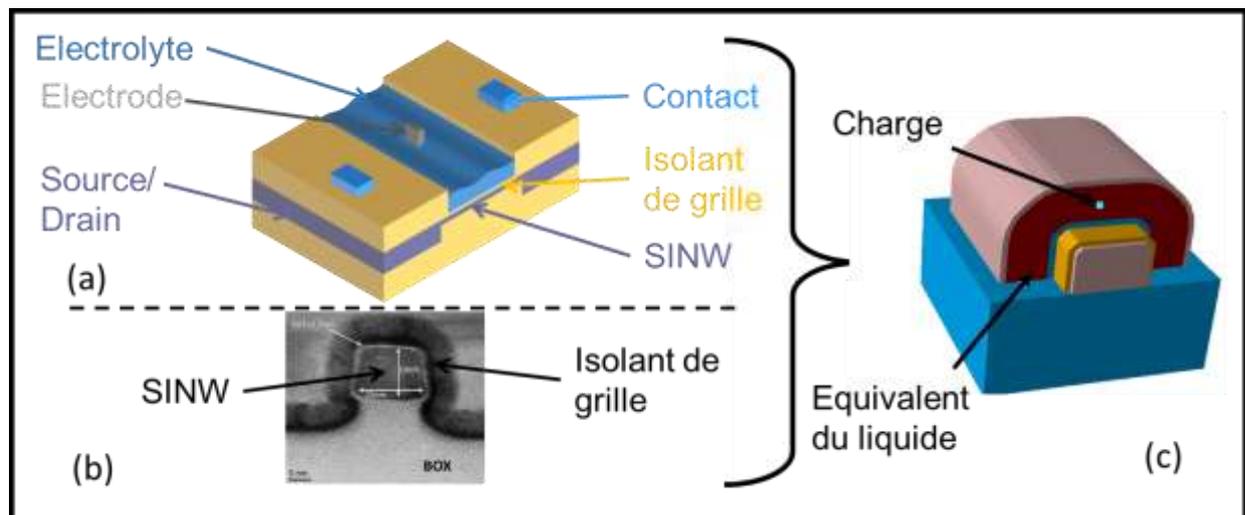
$$N_C = N_V = (T/300)^{3/2} \times 2.51 \times 10^6 \times N_A \times [C]$$

Dans laquelle  $N_C$  et  $N_V$  sont respectivement la densité d'état dans la couche de conduction et de valence,  $T$  la température,  $[C]$  la concentration saline de l'électrolyte et  $N_A$  le nombre d'Avogadro.

Pour appréhender l'impact de chaque paramètre sur la détectabilité nous avons décidé de mesurer l'influence d'une variation de plusieurs paramètres en utilisant ce modèle équivalent dans une structure de type ISFET.

#### IV.2.2. Description de la structure de simulation

Afin de concevoir une structure la plus proche possible d'une structure réelle nous nous sommes basés sur les modèles déjà développés au sein du CEA pour la simulation des structures Trigate et ISFET et sur la morphologie de nanofils fabriqués dans nos salles blanches [BAR12, COQ13, PON13]. La figure IV.3 montre un aperçu de la structure 3D utilisée pour nos simulations et conçue en mixant les formes réelles d'un transistor Trigate ayant une grille de 15nm de large et la structure d'un ISFET possédant une cavité et une interface électrolyte/grille comme ceux fabriqués dans nos projets.



**Fig IV.3 STRUCTURE 3D UTILISE POUR LA SIMULATION DE LA STRUCTURE DE DETECTION (C). LA STRUCTURE EST CONSTRuite SUR LA BASE D'UNE STRUCTURE DE SIMULATION D'ISFET (A) ET DE LA MORPHOLOGIE REELLE D'UN TRANSISTOR TRIGATE AYANT UNE GRILLE DE 15NM DE LARGE (B).**

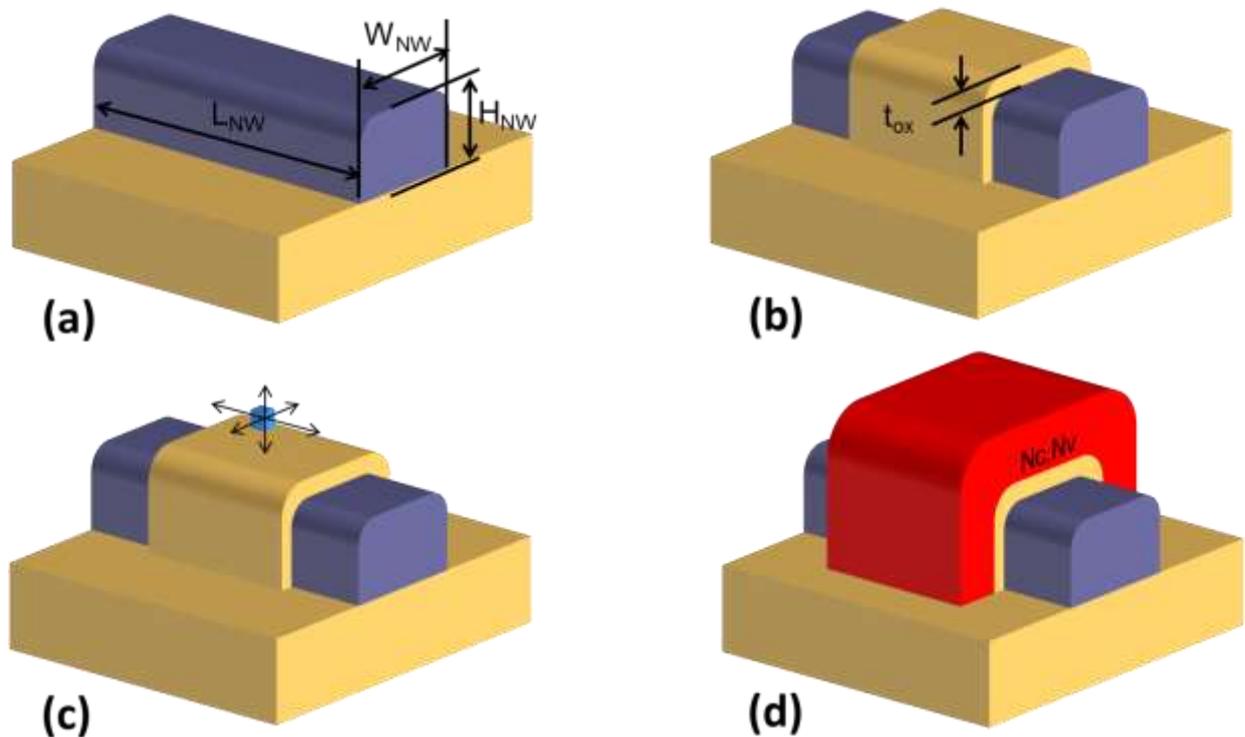
En haut à gauche de la figure on peut voir un schéma de la structure d'un ISFET avec un nanofil de silicium enrobé par un isolant de grille, des zones de source et drain reliés à des contacts les plus souvent métalliques mais aussi un électrolyte dans lequel est plongé une ou plusieurs électrodes servant à la mesure. L'image en coupe réalisée par microscopie électronique à transmission en bas à gauche de la figure montre un transistor Trigate de 15nm de large et de 20nm de haut isolé par un isolant de grille en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> correspondant à une épaisseur équivalente d'oxyde de 1,3nm. La structure 3D à droite de la figure montre un exemple du dispositif de captation utilisé dans notre de simulation.

Cette structure a été construite afin d'être entièrement paramétrable. La structure est composée d'un nanofil de silicium dopé de façon à créer des zones sources et drain ainsi qu'un canal pour réaliser une structure semblable à un MOSFET. Ce nanofil, reposant sur un socle de dioxyde de silicium, est enrobé par un isolant d'épaisseur et de nature variable. Cet isolant le sépare d'une couche de polysilicium qui permet comme nous l'avons vu plus tôt de simuler l'électrolyte.

La molécule chargée est simulée par un cube de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  uniformément dopé, son emplacement ainsi que sa magnitude sont paramétrables.

Pour réaliser des simulations électriques nous devons simuler des contacts électriques aux endroits où l'on souhaite imposer et/ou mesurer un courant ou une tension, pour cela nous avons accolé deux couches en aluminium sur le drain et la source ainsi qu'une couche enrobant l'électrolyte afin de simuler l'électrode de référence souvent utilisée pour les mesures en voie liquide de type ISFET [BER03].

La structure de simulation 3D a été conçue de manière à pouvoir changer les paramètres morphologiques, et les matériaux. La figure IV.4 montre en détails les différents paramètres de cette structure à l'aide de plusieurs vues des différentes couches constituant notre structure de simulation.



**Fig IV.4** DETAIL DE LA STRUCTURE 3D UTILISEE POUR LA SIMULATION DE LA STRUCTURE DE DETECTION. LES IMAGES MONTRENT LA GEOMETRIE DU NANOFILS DE SILICIUM (A), DE LA GRILLE (B), LA POSITION DE LA CHARGE (C) ET LES PARAMETRES DE L'EQUIVALENT ELECTRIQUE DE L'ELECTROLYTE (D).

Comme on le voit sur la figure IV.4 (a) nous pouvons personnaliser quasiment tous les paramètres de notre structure. Nous avons la possibilité de modifier les paramètres liés au type de transistors utilisés et à la géométrie du canal du nanofil de silicium :

- LNW, la longueur du canal du nanofil
- WNW, la largeur du canal du nanofil
- HNW, la hauteur du canal du nanofil
- Type de dopage, atomes accepteurs ou donneurs d'électrons dans le canal et dans les zones source et drain afin de concevoir des structures de détection à base de nanofil NFET ou PFET
- Le niveau de dopage effectif du canal et des zones source et drain

De plus nous pouvons modifier les paramètres liés à l'isolant de grille comme le présente la figure IV.4(b) en modifiant les paramètres comme :

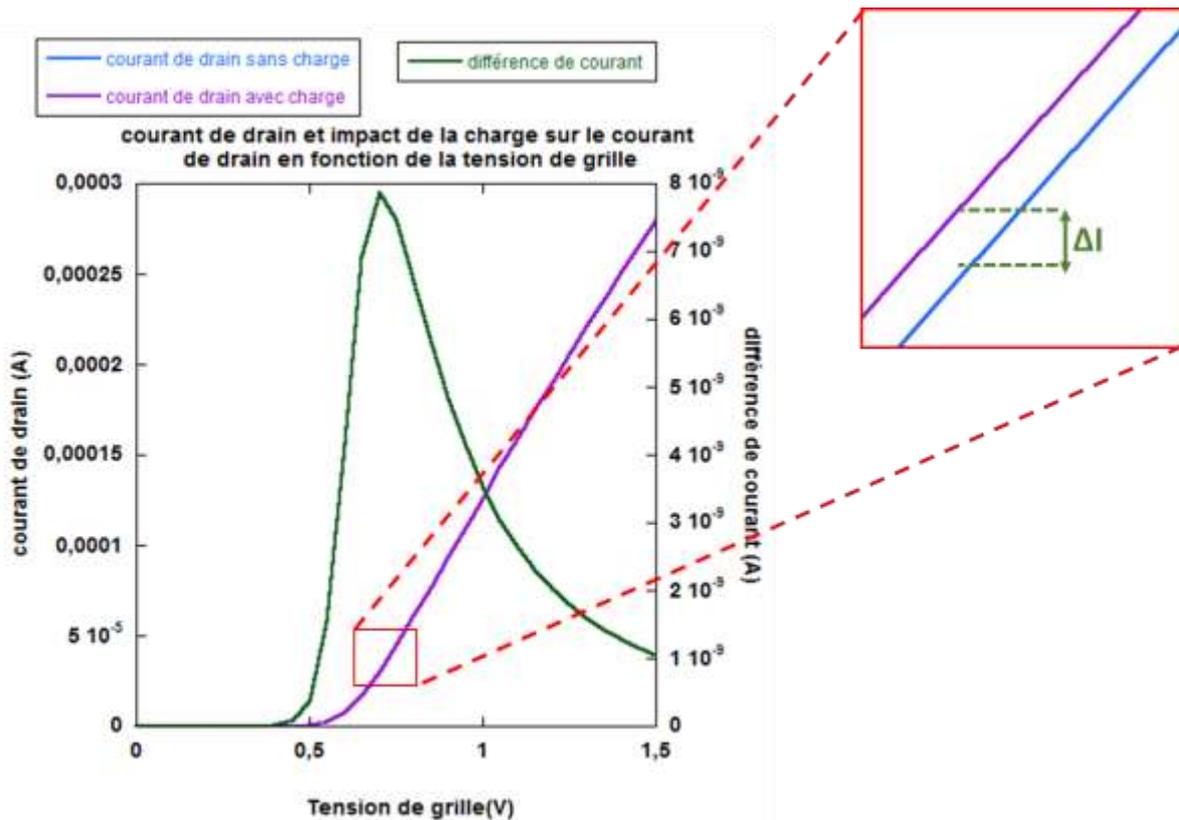
- Le matériau de l'isolant de grille : SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Tox, l'épaisseur de grille

Pour finir nous pouvons modifier les paramètres liés à la charge et à l'électrolyte comme le montre la figure IV.4 (c), et (d) avec les paramètres suivants :

- Qdot, la magnitude de la charge (positive ou négative)
- Xdot, la localisation de la charge dans l'axe de la largeur du nanofil
- Ydot, la localisation de la charge dans l'axe de la hauteur du nanofil
- Zdot, la localisation de la charge dans l'axe de la longueur du nanofil
- NC, NV respectivement la densité d'état dans la couche de conduction et de valence traduisant la concentration saline de l'électrolyte

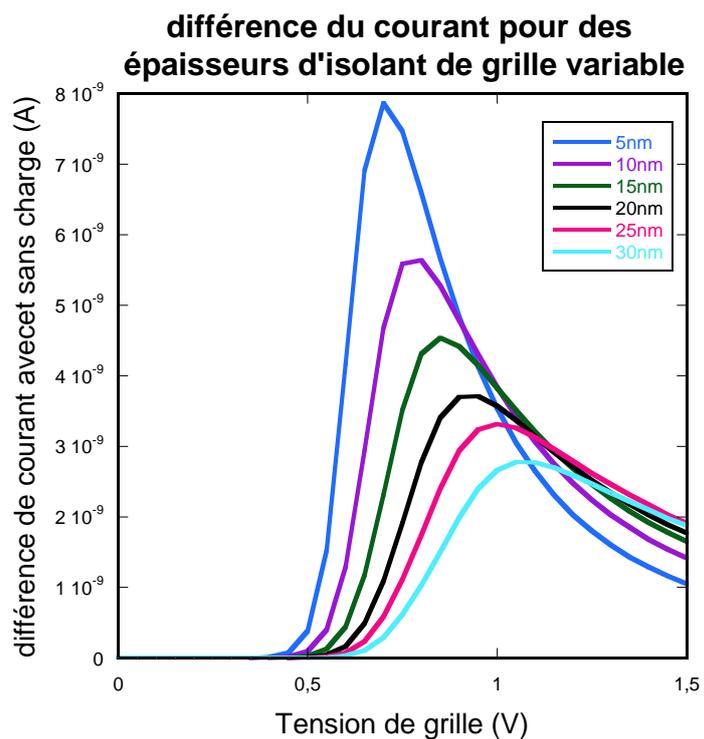
Une fois les paramètres à étudier définis on réalise d'abord une simulation sans la charge. Cette simulation sert d'étalon. On réalise ensuite une simulation avec les mêmes paramètres à ceci près que l'on introduit une charge dans la structure. Ceci est réalisé en modifiant le dopage du cube de polysilicium simulant la charge.

Nous simulerons  $I_d = f(V_g)$  à  $V_d$  fixe. Pour connaître l'impact d'un paramètre sur la détectabilité nous réalisons ensuite un calcul différentiel entre le comportement électrique du nanofil avec et sans la charge. La détectabilité est traduite par la variation de courant de drain induite par la présence de la charge. Cette variation est appelée  $\Delta I$ . On réalise ensuite cette étude différentielle en fonction de la valeur du paramètre choisi. Dans certains cas le changement de paramètre influence directement le comportement en courant du nanofil. Nous utilisons un second indice de détectabilité. Cet indice  $\Delta I/I$ , est calculé comme le quotient de la variation de courant de drain induit par la charge et du courant de drain. La figure IV.5 montre comment on extrait la détectabilité à partir des courbes  $I_d = f(V_g)$ . Dans cet exemple nous avons tracé deux courbes  $I_d = f(V_g)$ , l'une représentant le comportement en courant de la structure sans la charge tandis que l'autre représente le comportement électrique de la même structure mais avec une charge apposée à l'aplomb du nanofil. Nous avons aussi tracé une courbe représentant la différence de courant entre ces deux courbes de sorte à faire apparaître la différence de courant qui n'est pas visible à cause de l'amplitude de l'échelle du courant. Dans cet exemple nous observons une différence de courant maximum égale à 8nA à  $V_g = 0,7V$ . Pour obtenir la courbe du rapport de courant  $\Delta I/I$  nous aurions calculé le quotient à chaque point afin de reconstruire une seconde courbe.



**Fig IV.5 COURBE  $I(D)=F(VG)$  ET EXPLICATION DE L'EXTRACTION DE LA DIFFERENCE DE COURANT GENERE PAR LA PRESENCE D'UNE CHARGE A L'APLOMB DU NANOFILS DE SILICIUM.**

En répétant cette opération pour des structures avec des paramètres différents nous avons mesuré et comparé l'impact des paramètres de fabrication et de fonctionnement sur la détectabilité. Pour mieux appréhender les résultats de simulation nous traçons des courbes dans lesquelles nous pourrions voir l'évolution de  $\Delta I$  et/ou  $\Delta I/I$  en fonction de la tension de grille pour différents paramètres. La figure IV.6 montre l'évolution de la différence de courant avec et sans charge à l'aplomb du nanofils pour différentes épaisseurs de l'isolant de grille. Avec une figure de ce type nous pouvons par exemple analyser la différence de courant maximale pour les différentes épaisseurs d'isolant de grille avec 8nA pour une épaisseur de 5nm et 2,8nA pour 30nm. On peut aussi voir qu'il y a un décalage des tensions de grilles pour ces maxima, nous notons ici un glissement de 0,7V à 1,1V quand l'épaisseur de grille augmente de 5nm à 30nm.



**Fig IV.6 COURBE  $\Delta I = F(V_G)$  POUR DES EPAISSEURS D'ISOLANT DE GRILLE DE 5NM A 30NM. COURBES OBTENUES PAR CALCUL DE LA DIFFERENCE DE COURANT TRAVERSANT LES DIFFERENTES STRUCTURES AVEC DES EPAISSEURS D'ISOLANT DIFFERENTES AVEC OU SANS CHARGE A PROXIMITE DU NANOFIL DE SILICIUM.**

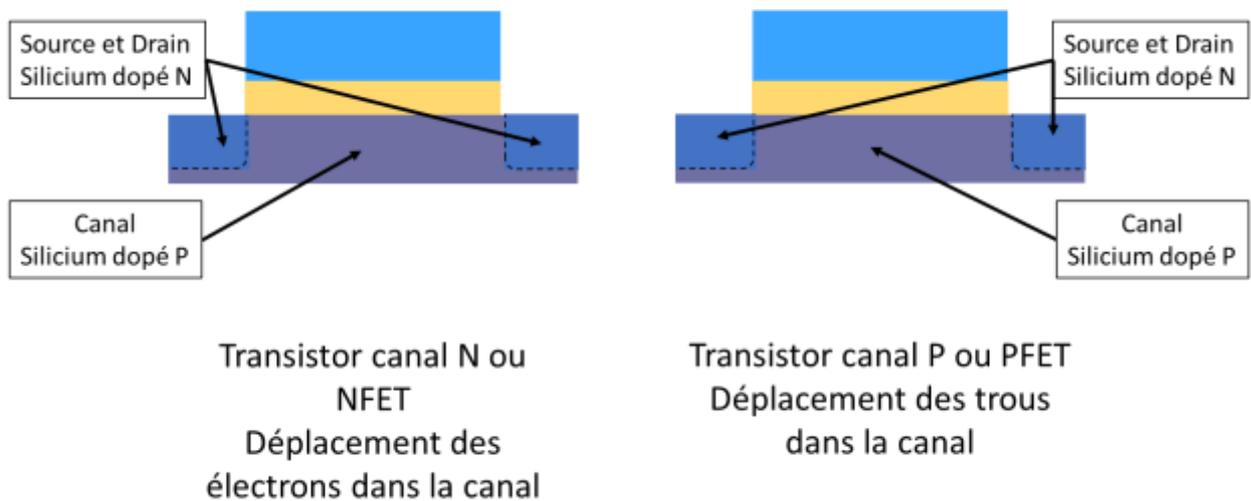
Nous avons à l'aide de cette méthodologie étudié l'impact des différents paramètres de fabrication et de fonctionnement. Les résultats de l'impact des différents paramètres seront discutés dans la partie suivante.

### IV.2.3. Résultats

#### IV.2.3.1. Modification du nanofils

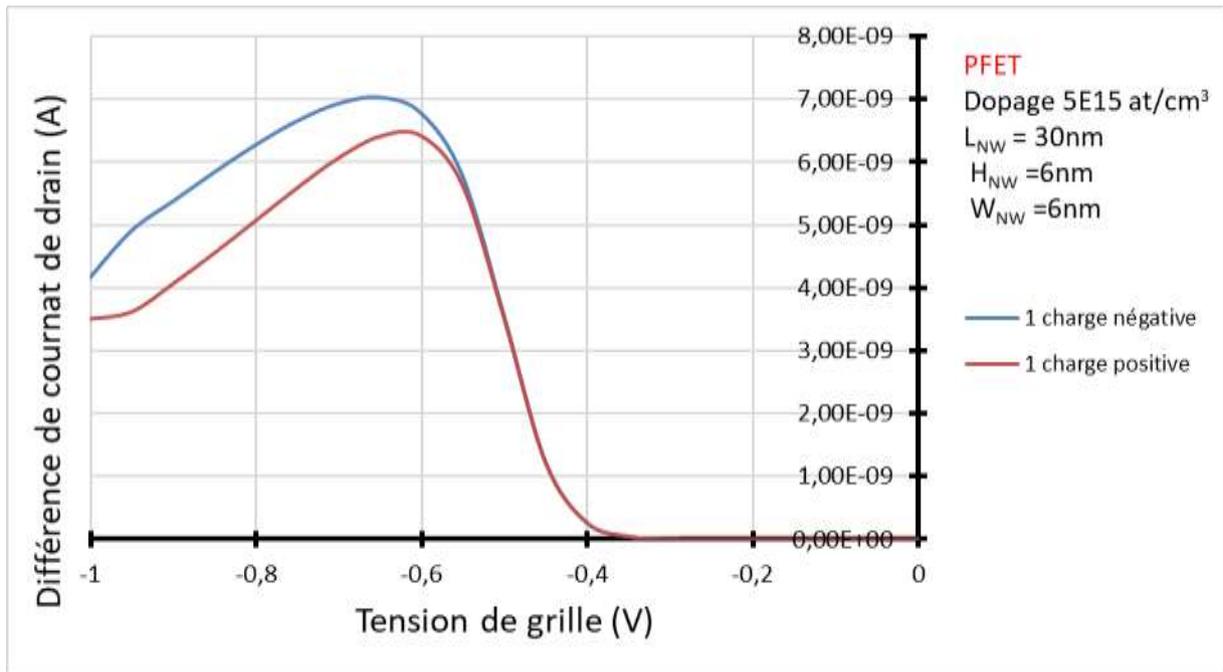
Dans un premier temps nous cherchons à savoir si le dopage du canal du nanofils du transistor a une incidence sur la détectabilité d'une molécule chargée. Pour cela nous allons étudier l'influence du type de dopage du canal : type N ou type P mais aussi de la valeur de ce dopage.

Un transistor canal N est composé d'une zone dopée par des atomes donneurs d'électrons, comme le Phosphore ou l'Arсениc et de deux zones appelées source et drain dopées par des atomes accepteurs d'électrons comme le Bore et le Fluor. Le transistor de type canal P est une structure identique mais dont le dopage est inversé par rapport au transistor de canal N. La figure IV.7 montre une vue en coupe schématique des transistors de type canal N et canal P.



**Fig IV.7 VUE EN COUPE SCHEMATIQUE DES TRANSISTORS DE TYPE CANAL N ET CANAL P**

Pour appréhender l'impact d'un changement de structure nous avons simulé la détectabilité dans quatre cas différents. Nous avons simulé la détection d'une charge positive par une structure de type canal P puis canal N, puis nous avons simulé la détection d'une charge négative par ces mêmes structures. Pour cette simulation nous avons utilisé une structure avec les paramètres morphologiques suivant :  $L_{NW} = 30\text{nm}$ ,  $H_{NW} = 6\text{nm}$ ,  $W_{NW} = 6\text{nm}$ , l'isolant est un  $\text{SiO}_2$  de 1nm d'épaisseur et la charge est placée au centre du nanofils (milieu de la longueur et de la largeur) et à 1nm de la surface de l'isolant. Les figures IV.8A et IV.8B présentent les courbes  $\Delta I = f(V_g)$  induites par une molécule chargée négativement ou positivement, de magnitude 1 (équivalent à la charge élémentaire d'un électron) sur une structure de type canal N et canal P.



**FIGURE IV.8A** INFLUENCE D'UNE CHARGE POSITIVE ET NEGATIVE SUR LE COMPORTEMENT EN COURANT D'UN NANOFILS POUR UNE STRUCTURE PFET.



**FIGURE IV.8B** INFLUENCE D'UNE CHARGE POSITIVE ET NEGATIVE SUR LE COMPORTEMENT EN COURANT D'UN NANOFILS POUR UNE STRUCTURE NFET.

Nous nous intéressons maintenant à l'influence de la valeur du dopage du canal de conduction. Pour cela nous avons utilisé une structure identique à la structure ayant canal N présentée précédemment. Nous faisons varier le paramètre lié au dopage du canal du transistor. Les différentes valeurs de dopage sont  $5.10^{15} \text{ at/cm}^3$ ,  $5.10^{16} \text{ at/cm}^3$ ,  $5.10^{17} \text{ at/cm}^3$  et  $5.10^{18} \text{ at/cm}^3$ . Les figures IV.9 montrent l'impact du dopage du canal de la structure sur la détectabilité d'une molécule chargée. Nous avons choisi de

représenter les résultats de simulation obtenus sous différentes formes. La figure IV.9A présente les courbes  $\Delta I=f(V_G)$ , la figure IV.9B est un zoom de ces courbes pour montrer le détail autour de  $V_G=0,6V$ . La figure IV.9C est identique à la figure IV.9A mais avec un axe des ordonnées logarithmiques ce qui permet plus facilement de mettre en évidence le ratio  $I_{ON}/I_{OFF}$  mais aussi le décalage de la tension de seuil des structures ayant des dopages différents. La figure IV.9D présente elle le ratio  $\Delta I/I$  sur une plage de valeur  $V_G$  restreinte. Chacune des courbes montre un point spécifique. Dans la suite nous présenterons les résultats en utilisant une ou plusieurs mises en forme selon ce que nous voulons mettre en évidence.

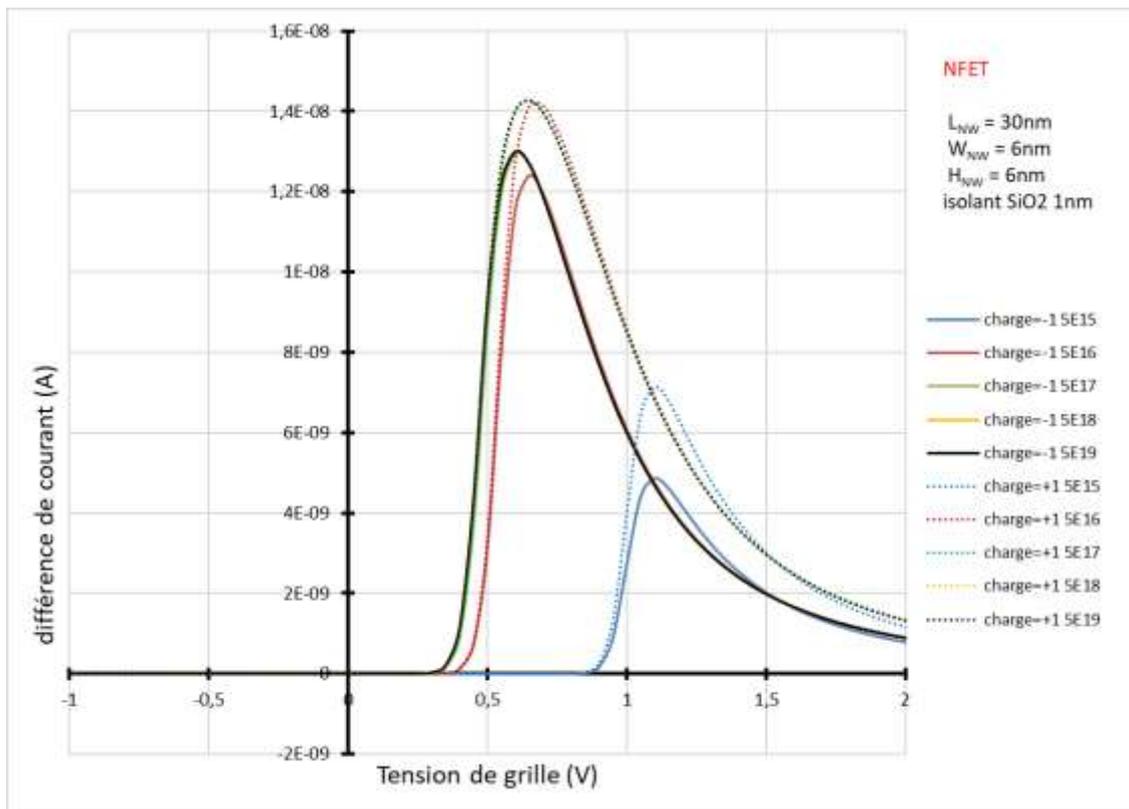


FIGURE IV.9A COURBES  $\Delta I=f(V_G)$  D'UN NANOFILS DONT LE DOPAGE DU CANAL VARIE ENTRE  $5.10^{15} AT/CM^3$  ET  $5.10^{19} AT/CM^3$ .

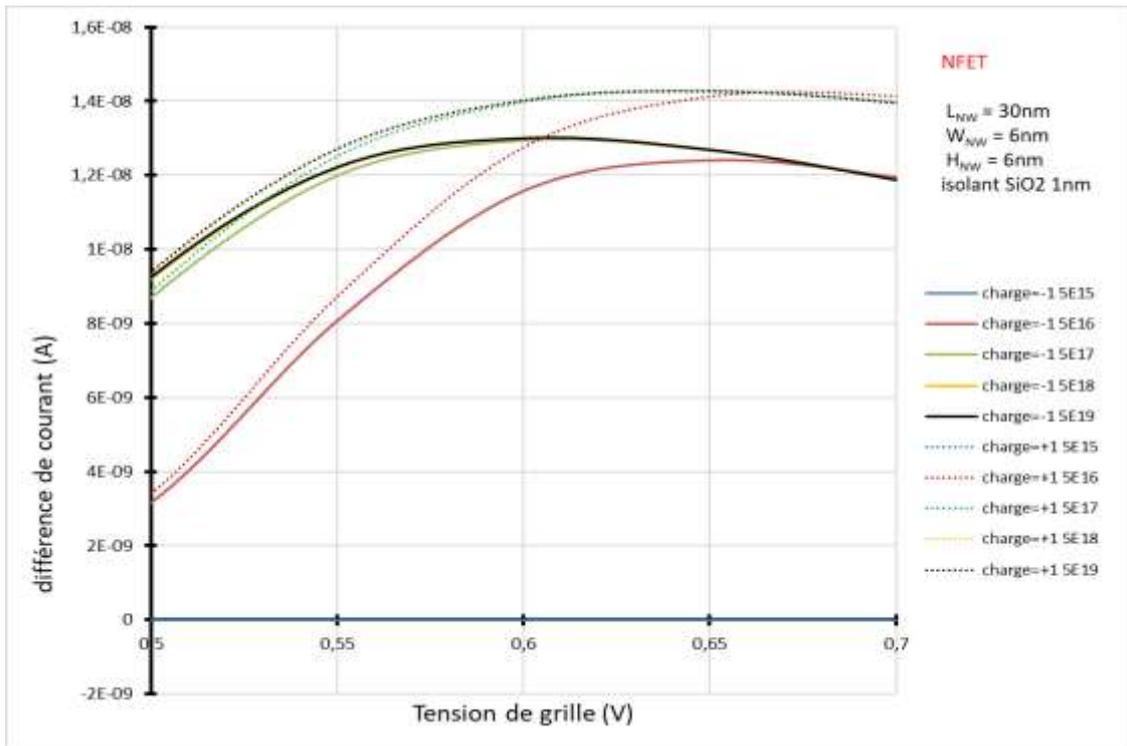


FIGURE IV.9B ZOOM POUR  $V_G=0,5\text{V}$  A  $V_G=0,7\text{V}$  DES COURBES  $\Delta I=F(V_G)$  D'UN NANOFILS DONT LE DOPAGE DU CANAL VARIE ENTRE  $5.10^{15}\text{ AT/CM}^3$  ET  $5.10^{19}\text{ AT/CM}^3$ .

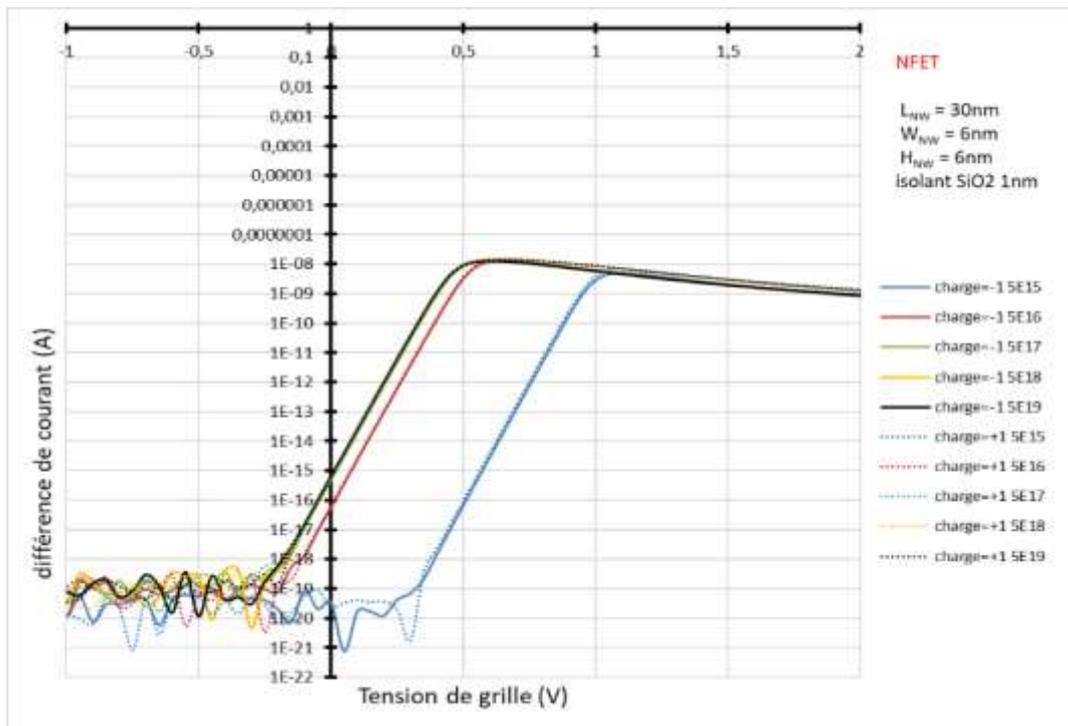
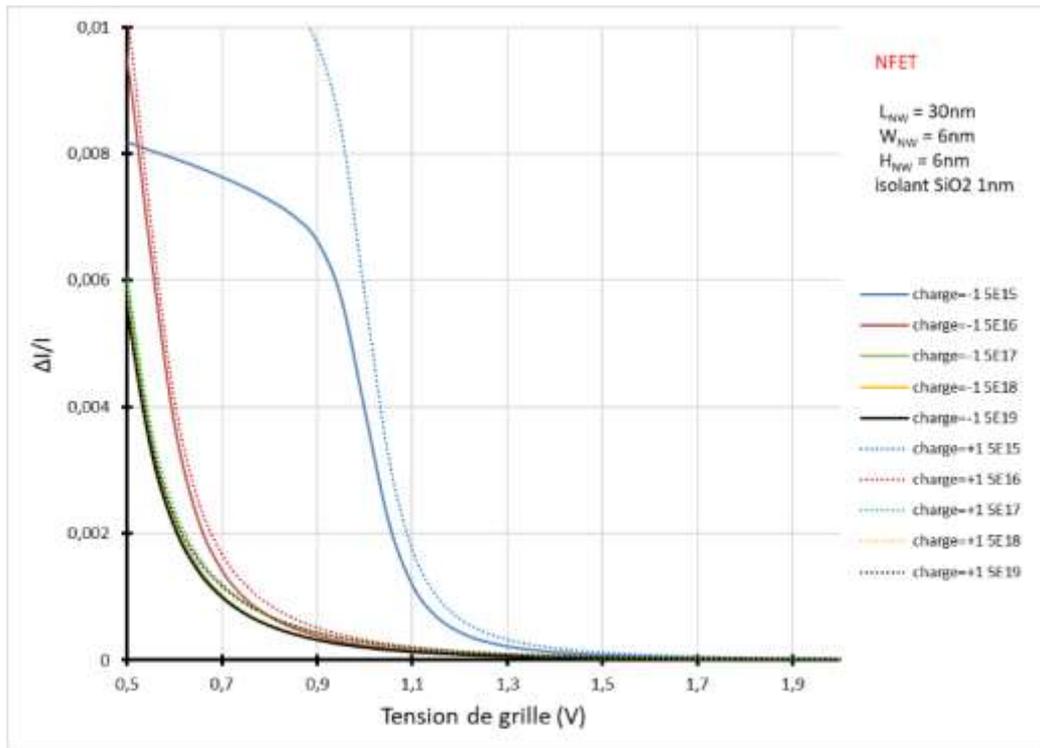


FIGURE IV.9C COURBES  $\Delta I=F(V_G)$  D'UN NANOFILS DONT LE DOPAGE DU CANAL VARIE ENTRE  $5.10^{15}\text{ AT/CM}^3$  ET  $5.10^{19}\text{ AT/CM}^3$ . COURBES AVEC UN AXE DES ORDONNEES LOGARITHMIQUE.



**FIGURE IV.9D COURBES  $\Delta I/I=f(VG)$  D'UN NANOFILS DONT LE DOPAGE DU CANAL VARIE ENTRE  $5.10^{15}$  AT/CM<sup>3</sup> ET  $5.10^{19}$  AT/CM<sup>3</sup>.**

La première chose remarquable est le fait qu'il y ait une nette différence entre l'impact d'une charge (positive ou négative) sur des nanofils dopés même faiblement (dopage  $\geq 5.10^{16}$  at/cm<sup>3</sup>) et un nanofils non dopé (dopage =  $5.10^{15}$  at/cm<sup>3</sup>  $\approx$  dopage intrinsèque). En effet les figures montrent un faisceau de courbes concentrées pour les dopages  $\geq 5.10^{16}$  at/cm<sup>3</sup> avec un profil quasi identique et une différence de courant maximum, dû à une charge, d'environ 13nA alors que cette même charge a un impact divisé par deux sur le nanofils non dopé. Encore une fois l'impact de la charge positive est plus important qu'une charge négative ce qui confirme les résultats obtenus précédemment car nous travaillons avec une structure de type NFET. Nous avons réalisé le même type de simulations pour des structures de type PFET avec des résultats similaires. Les dispositifs de détection, pour optimiser la détectabilité, devront donc être dopés mais si l'application ou le circuit l'exige du silicium non dopé pourra être utilisé comme base du transistor.

En modifiant les paramètres  $L_{NW}$ ,  $W_{NW}$  et  $H_{NW}$  nous nous intéressons maintenant à l'impact d'un changement de l'aspect géométrique du nanofils. Nous utilisons une structure de type canal N avec un dopage effectif du canal de  $5.10^{18}$  at/cm<sup>3</sup> et nous étudions l'impact d'une charge unitaire positive ou négative, centrée sur le nanofils de silicium. La figure IV.10A présente des courbes  $\Delta I=f(VG)$  pour des nanofils de longueurs variant de 10nm à 50nm. La figure IV.10B présente des courbes  $\Delta I/I=f(VG)$  pour des nanofils de longueurs variant de 10nm à 50nm.

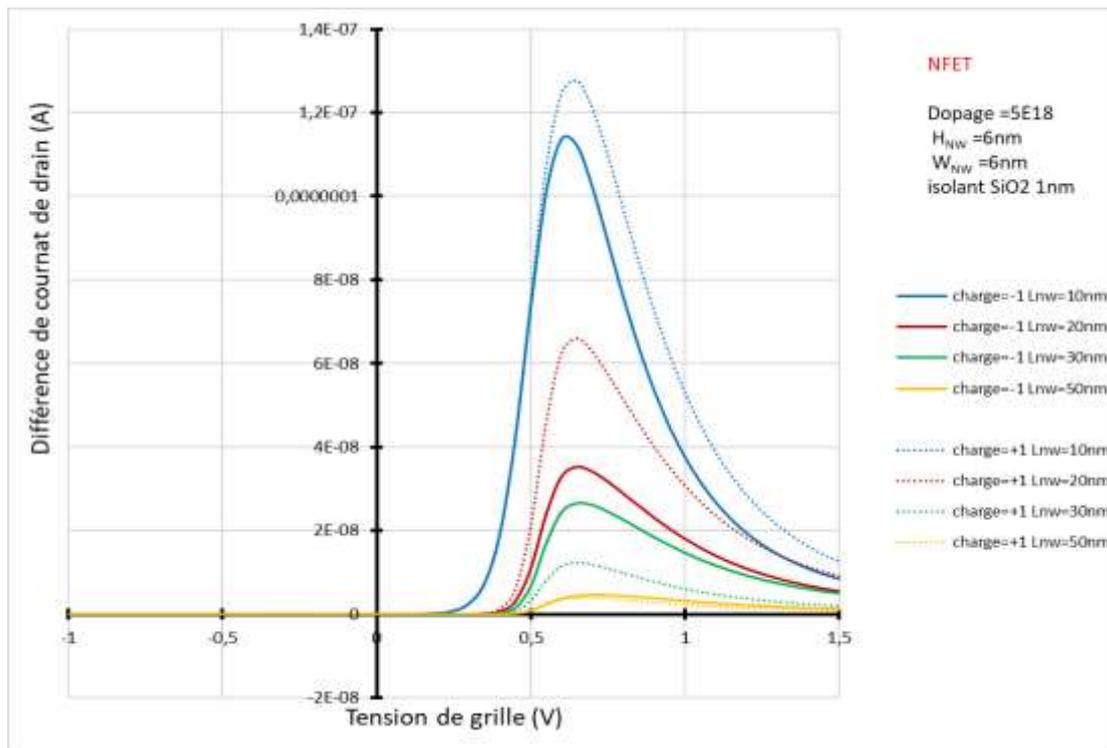


FIGURE IV.10A COURBES  $\Delta I = f(V_G)$  POUR DES NANOFILS DE LONGUEURS VARIANT  $L_{NW}=10\text{NM}$  ET  $L_{NW}=50\text{NM}$ .

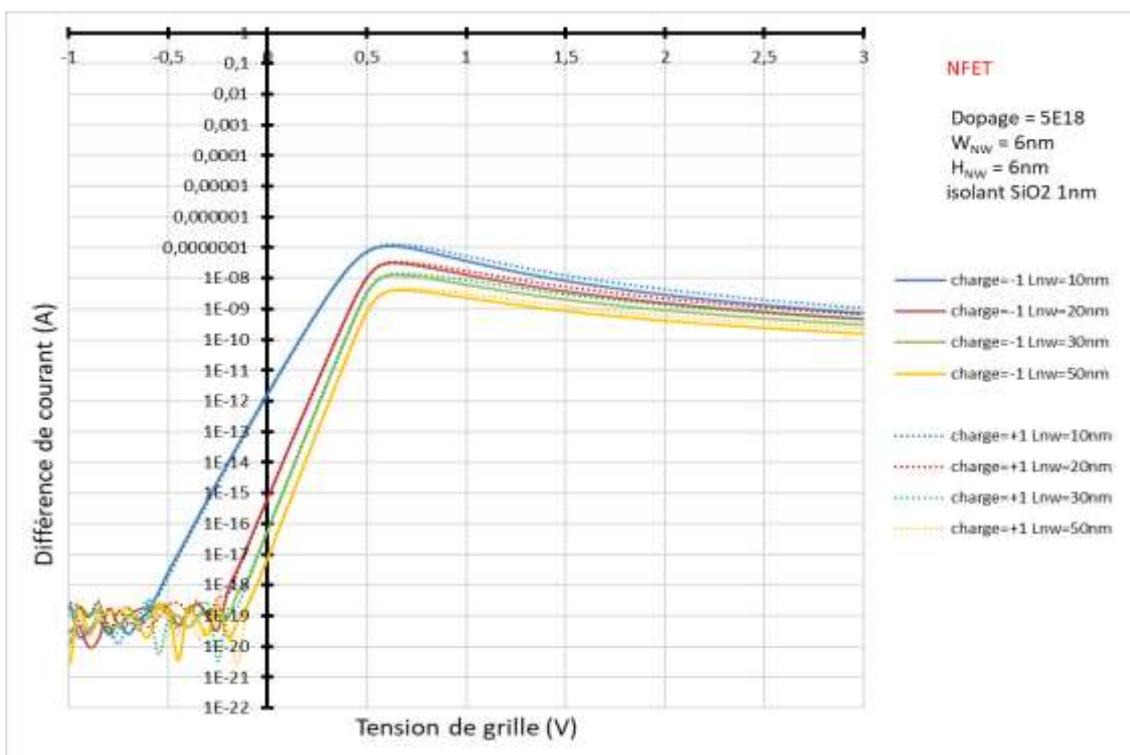
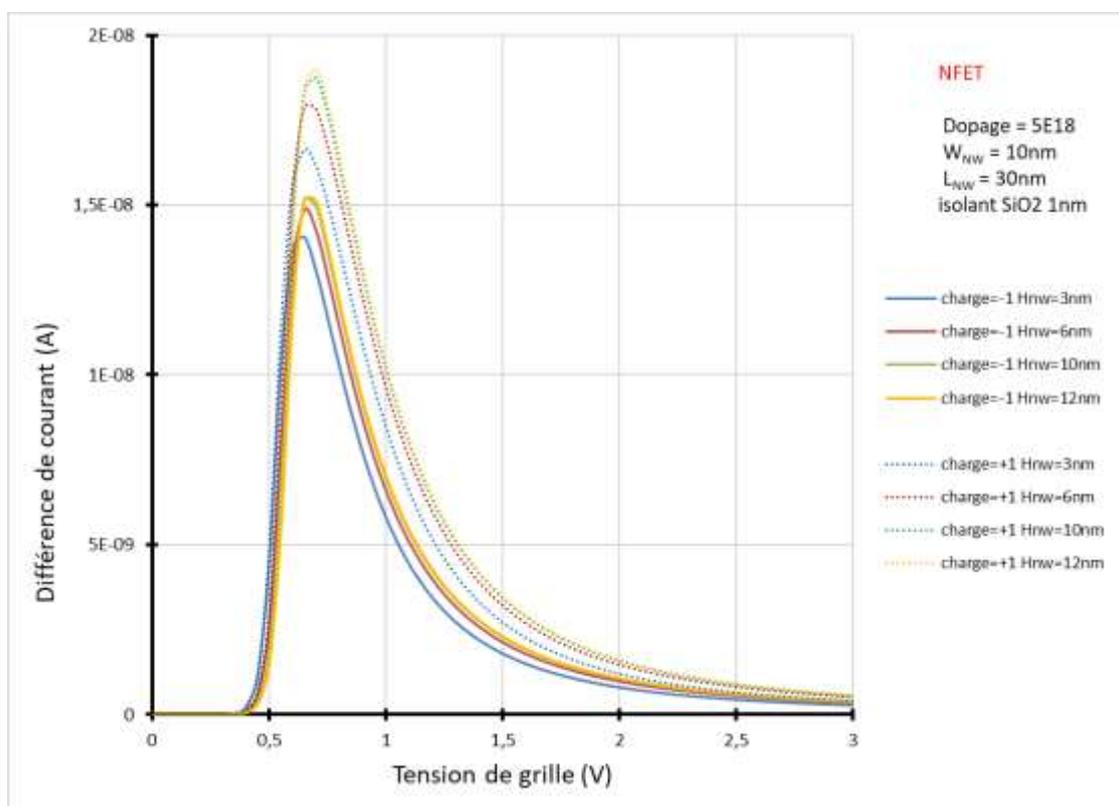


FIGURE IV.10B COURBES  $\Delta I/I = f(V_G)$  POUR DES NANOFILS DE LONGUEURS VARIANT  $L_{NW}=10\text{NM}$  ET  $L_{NW}=50\text{NM}$ .

Sur la figure IV.10A nous remarquons que la fluctuation de courant induite par une molécule chargée est plus importante pour les structures avec des canaux courts. Cependant le courant traversant le nanofils étant modifié lorsqu'on modifie la longueur du canal nous devons aussi étudier l'impact d'une

molécule chargée sur le ratio  $\Delta I/I$ . On observe la même tendance sur le ratio de courant  $\Delta I/I$  que sur la différence de courant brute  $\Delta I$ . On peut donc dire que plus le canal est court plus l'impact d'une charge est important. Cela peut paraître évident car quand plus le canal est grand, plus le nombre de charges électrostatiques nécessaires pour induire son ouverture est grand et plus l'impact d'une seule charge sera faible.

Nous avons ensuite étudié l'impact de la hauteur du nanofils de silicium. Pour cela nous avons simulé le comportement de structures de type NFET semblables à celles utilisées pour l'étude de l'impact de la longueur. Nous avons fixé la longueur du nanofils à  $L_{NW}=30\text{nm}$  tandis que la hauteur du nanofils prendra pour valeur 3nm, 6nm, 10nm et 12nm. Les figures IV.11A et IV.11B montrent les courbes  $\Delta I=f(V_G)$  pour différentes valeurs de hauteur de nanofils avec une échelle décimale et logarithmique. La figure IV.11C montre les courbes  $\Delta I/I=f(V_G)$  pour différentes valeurs de hauteur de nanofils avec une échelle décimale.



**FIGURE IV.11A INFLUENCE D'UNE CHARGE POSITIVE ET NEGATIVE SUR LE COMPORTEMENT EN COURANT,  $\Delta I=f(V_G)$  D'UN NANOFILS DONT LA HAUTEUR VARIE ENTRE  $H_{NW}=3\text{NM}$  ET  $H_{NW}=12\text{NM}$ .**

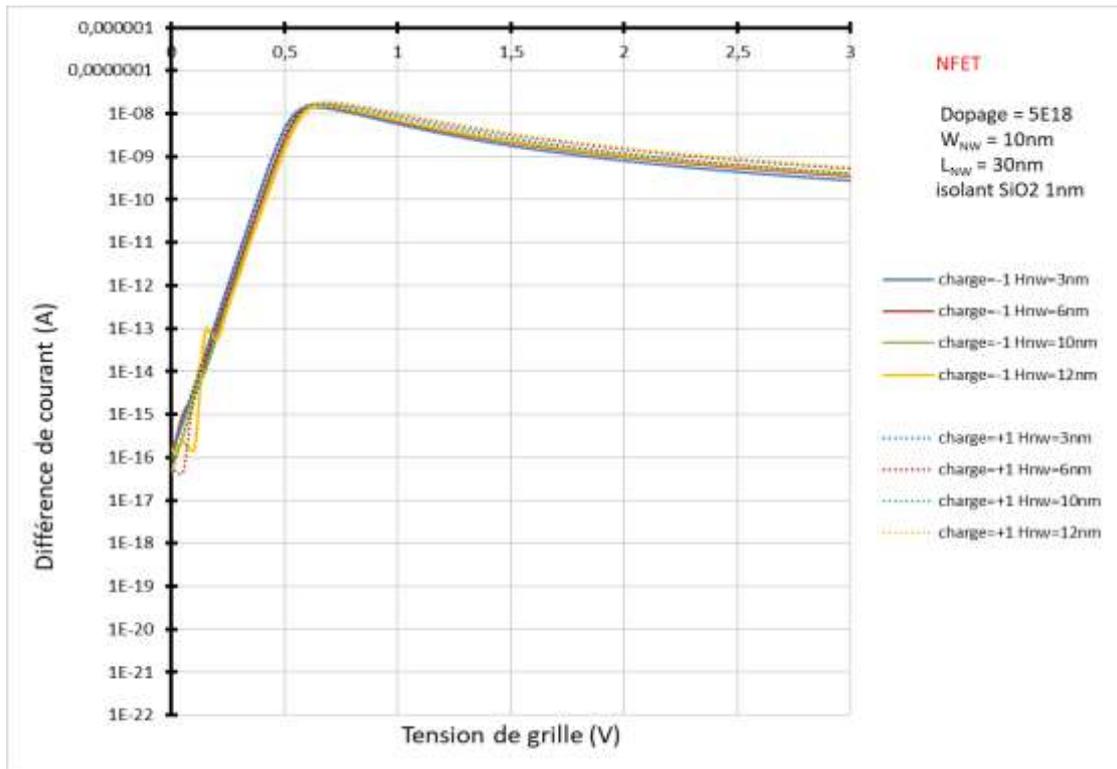


FIGURE IV.11B INFLUENCE D'UNE CHARGE POSITIVE ET NEGATIVE SUR LE COMPORTEMENT EN COURANT,  $\Delta I = f(V_G)$  D'UN NANOFILS DONT LA HAUTEUR VARIE ENTRE  $H_{NW}=3NM$  ET  $H_{NW}=12NM$ .

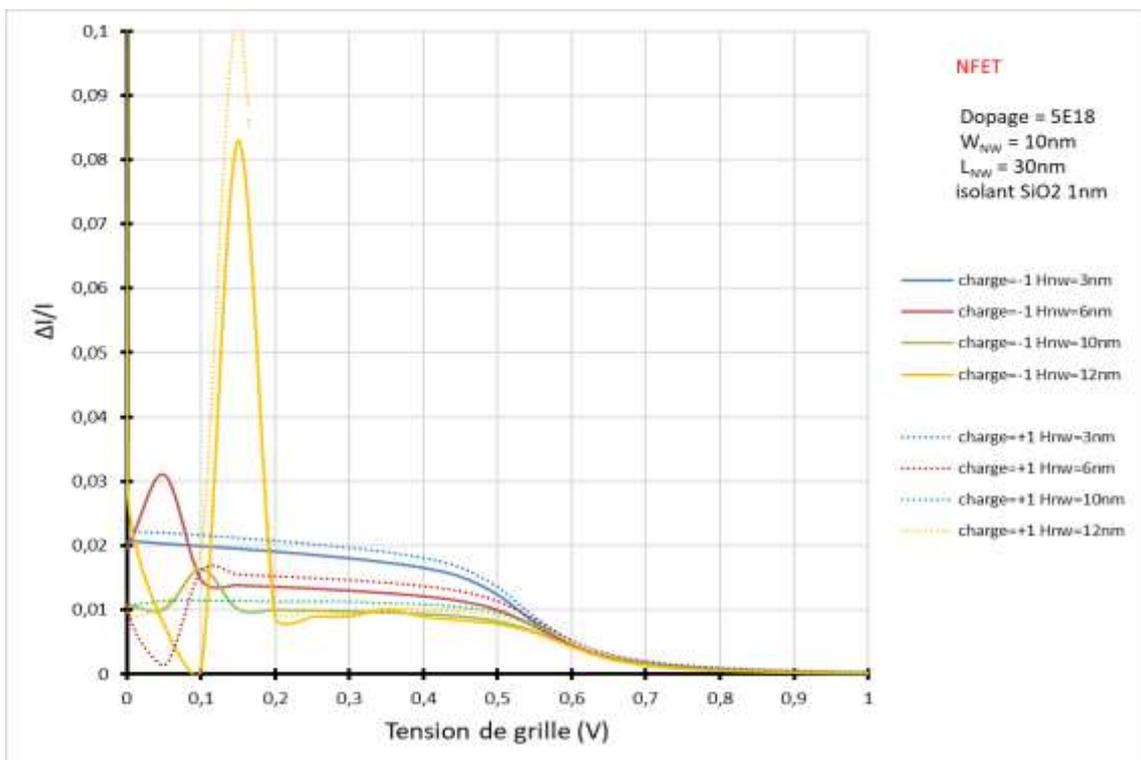
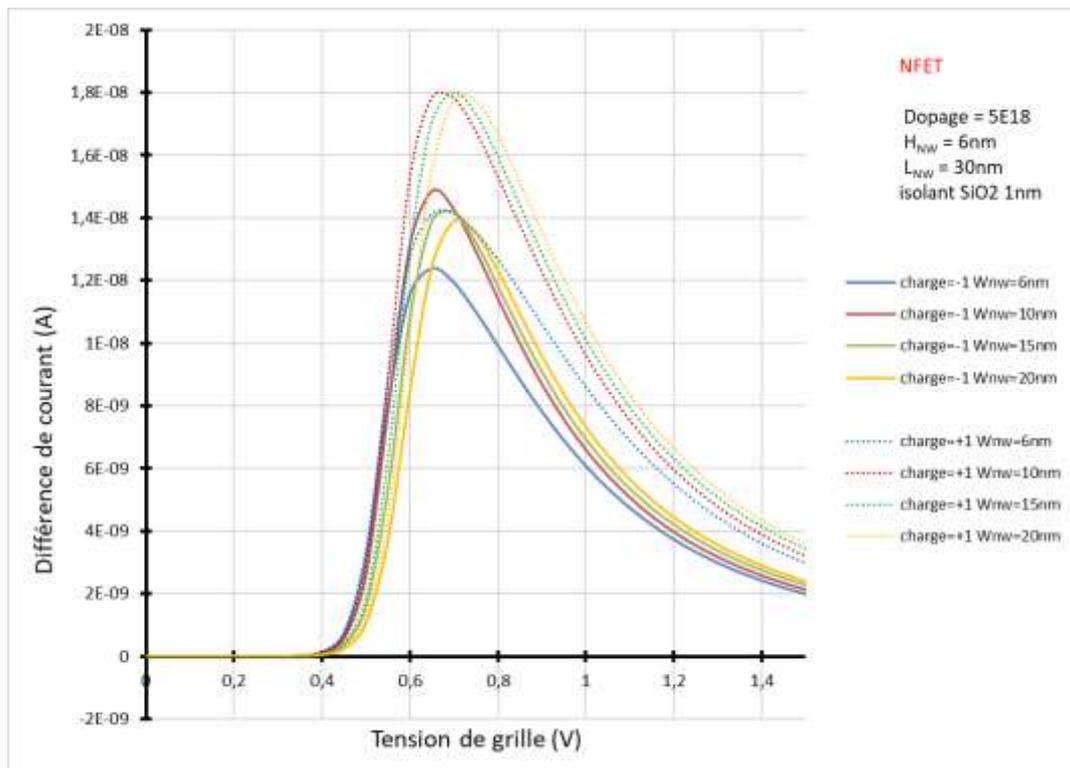


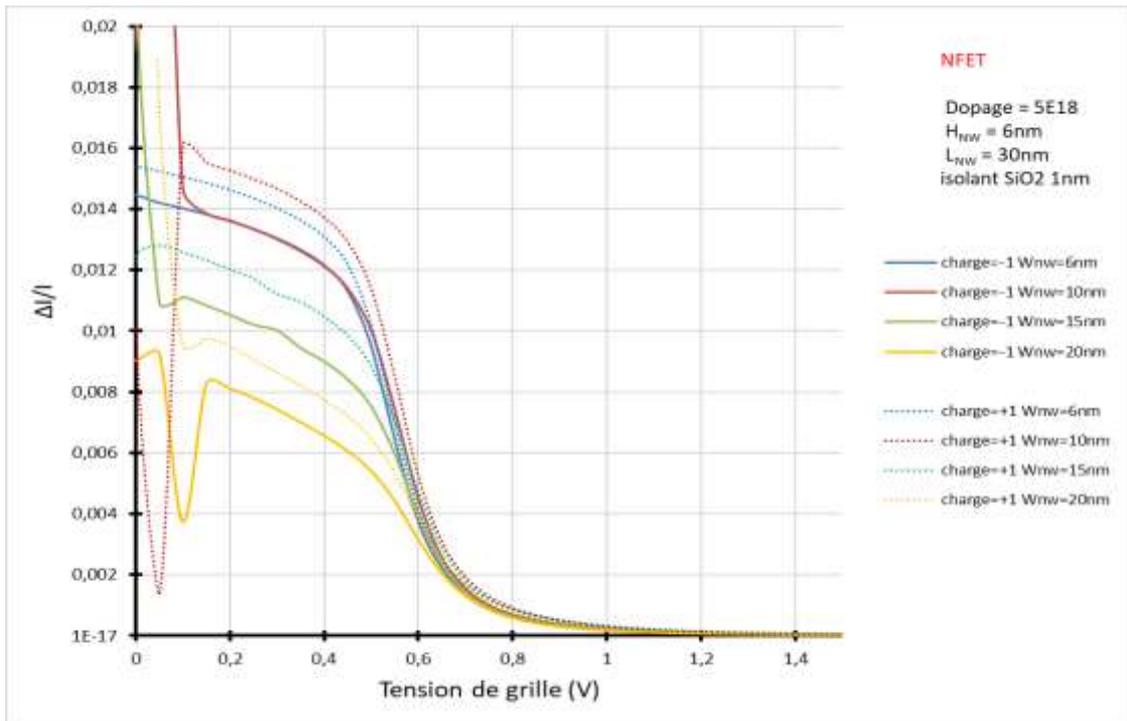
FIGURE IV.11C INFLUENCE D'UNE CHARGE POSITIVE ET NEGATIVE SUR LE RATIO DES COURANTS,  $\Delta I / I = f(V_G)$  D'UN NANOFILS DONT LA HAUTEUR VARIE ENTRE  $H_{NW}=3NM$  ET  $H_{NW}=12NM$ .

Sur les figures présentant les courbes  $\Delta I = F(V_G)$  nous pouvons constater qu'il y a très peu de différences sur l'aspect général des courbes mais aussi sur les maxima. On remarque cependant que plus le nanofil est épais plus la différence de courant induite par une charge est importante. En revanche la figure IV.11C donne une nouvelle interprétation car il y a une nette différence de détectabilité entre les nanofils d'épaisseurs différentes. Nous pouvons aussi voir que la détectabilité est accrue lorsque des structures fines sont utilisées. On peut donc en conclure que l'épaisseur des nanofils ne jouera un rôle important dans la détectabilité que si le circuit de lecture utilisé pour traiter le signal travail avec le ratio  $\Delta I/I$ . Pour étudier l'impact de la largeur des nanofils sur la détectabilité nous avons choisi de faire varier la largeur du nanofils entre 6nm et 20nm.

Les figures IV.12A et IV.12B décrivent les courbes  $\Delta I = F(V_G)$  et  $\Delta I/I = F(V_G)$  pour différentes la largeur du nanofils. Encore une fois nous remarquons que l'impact de la largeur du nanofils n'est pas très important lorsque l'on cherche la différence de courant brut. En revanche l'impact est un peu plus marqué lorsque l'on travaille avec le ratio de courant  $\Delta I/I$ . Encore une fois plus la structure est étroite plus l'impact d'une molécule chargée est important. Il faut cependant garder à l'esprit qu'il y a très peu de différences entre un nanofil de 6nm de large et de 10nm de large. D'un point de vue conception et fabrication il sera donc bon de noter que pousser la miniaturisation à l'extrême n'est pas forcément une solution très efficace pour l'amélioration de la détectabilité.



**FIGURE IV.12A INFLUENCE D'UNE CHARGE POSITIVE ET NEGATIVE SUR LE RATIO DES COURANTS,  $\Delta I = F(V_G)$  D'UN NANOFILS DONT LA LARGEUR VARIE ENTRE  $W_{NW} = 6\text{NM}$  ET  $W_{NW} = 20\text{NM}$ .**



**FIGURE IV.12B INFLUENCE D'UNE CHARGE POSITIVE ET NEGATIVE SUR LE RATIO DES COURANTS,  $\Delta I/I=f(V_G)$  D'UN NANOFILS DONT LA LARGEUR VARIE ENTRE  $W_{NW}=6\text{NM}$  ET  $W_{NW}=20\text{NM}$ .**

Grâce a ces différentes simulations nous connaissons mieux l'impact de la géométrie du nanofils sur la détectabilité d'une charge nous allons maintenant regarder l'impact de l'isolant de grille.

#### IV.1.1.1. Modification de l'isolant de grille

Après avoir étudié l'impact du changement de la géométrie et du type de nanofils nous nous intéressons maintenant à l'impact de l'interface permettant d'isoler électriquement le nanofils de l'électrolyte. Cette interface appelée isolant de grille par analogie avec le transistor MOSFET nous servira aussi de zone d'ancrage pour l'élément biologique utilisé comme intermédiaire de détection dans notre dispositif. Avec notre structure de simulation nous pouvons jouer avec deux paramètres afin de concevoir des dispositifs différents. Le premier étant la nature du matériau d'isolant et le second son épaisseur. Dans un premier temps nous avons étudié l'impact d'un changement de matériau sur la détectabilité d'une molécule chargée.

Les figures IV.13A et IV.13B présentent l'impact de la nature du matériau de grille sur la détectabilité. Pour cette étude nous avons choisi deux matériaux d'isolant de grille couramment utilisés dans la conception d'ISFET : le dioxyde de Silicium et l'oxyde d'Aluminium [BER03]. D'un point de vue fabrication le choix de ces deux matériaux permet d'avoir à notre disposition deux alternatives de matériaux ne se déposant et ne se gravant pas la même manière.

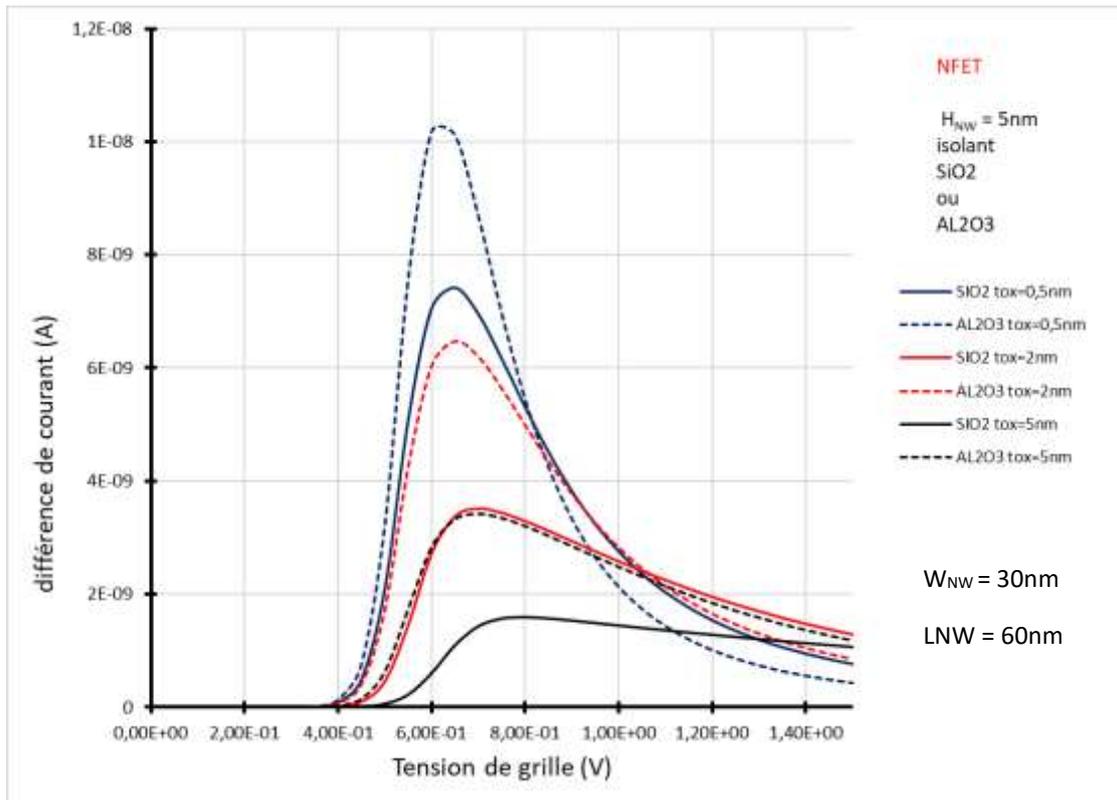


FIGURE IV.13A INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ISOLANT DE GRILLE SUR LA DETECTABILITE D'UNE MOLECULE CHARGEE,  $\Delta I=F(V_G)$  D'UN NANOFILS DONT L'ISOLANT DE GRILLE EST SOIT DU  $SiO_2$  SOIT DE L' $Al_2O_3$ .

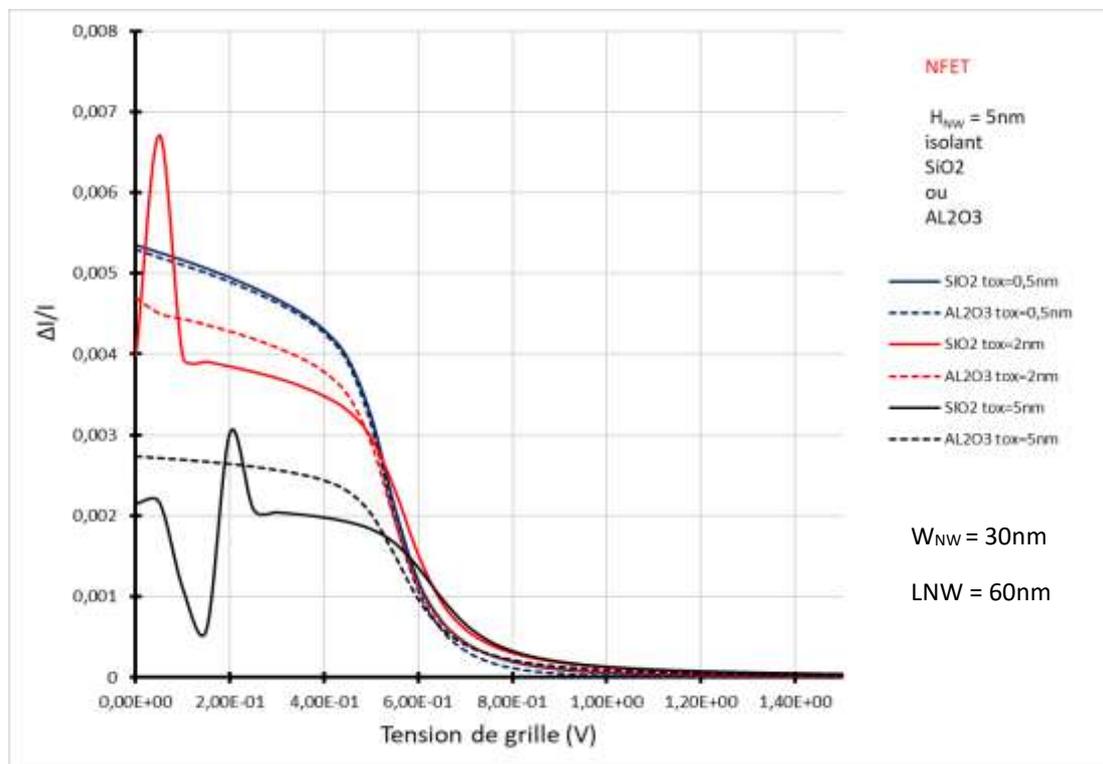
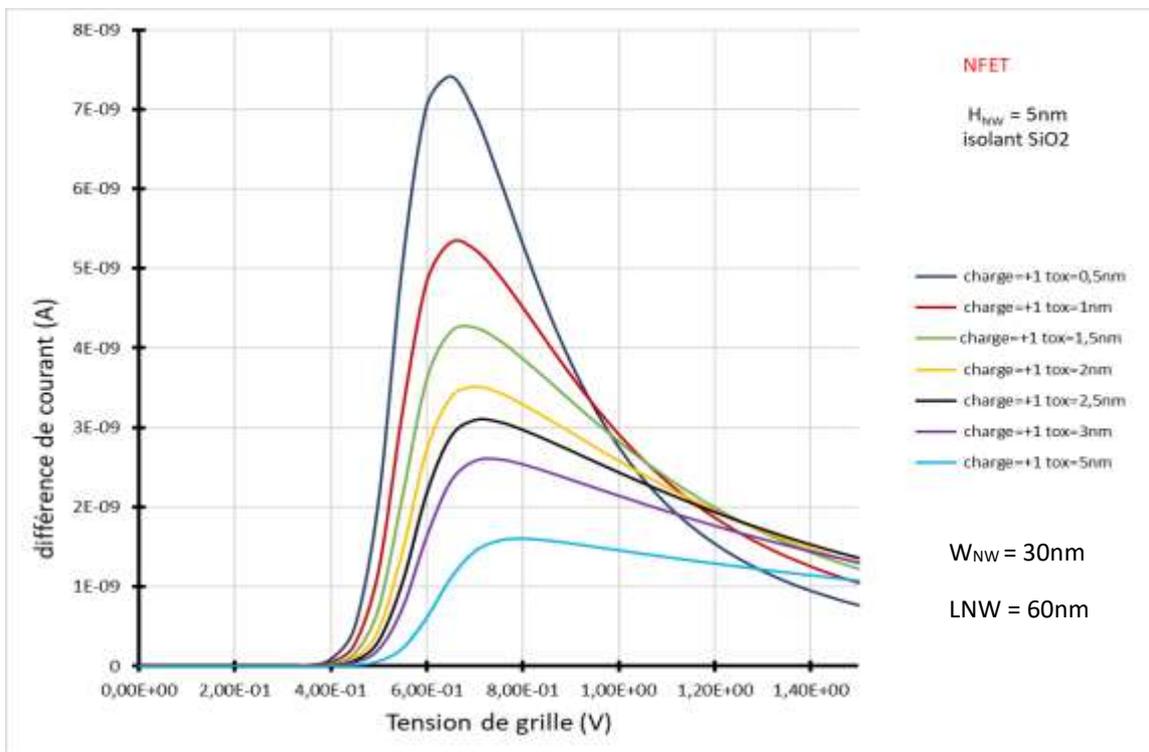


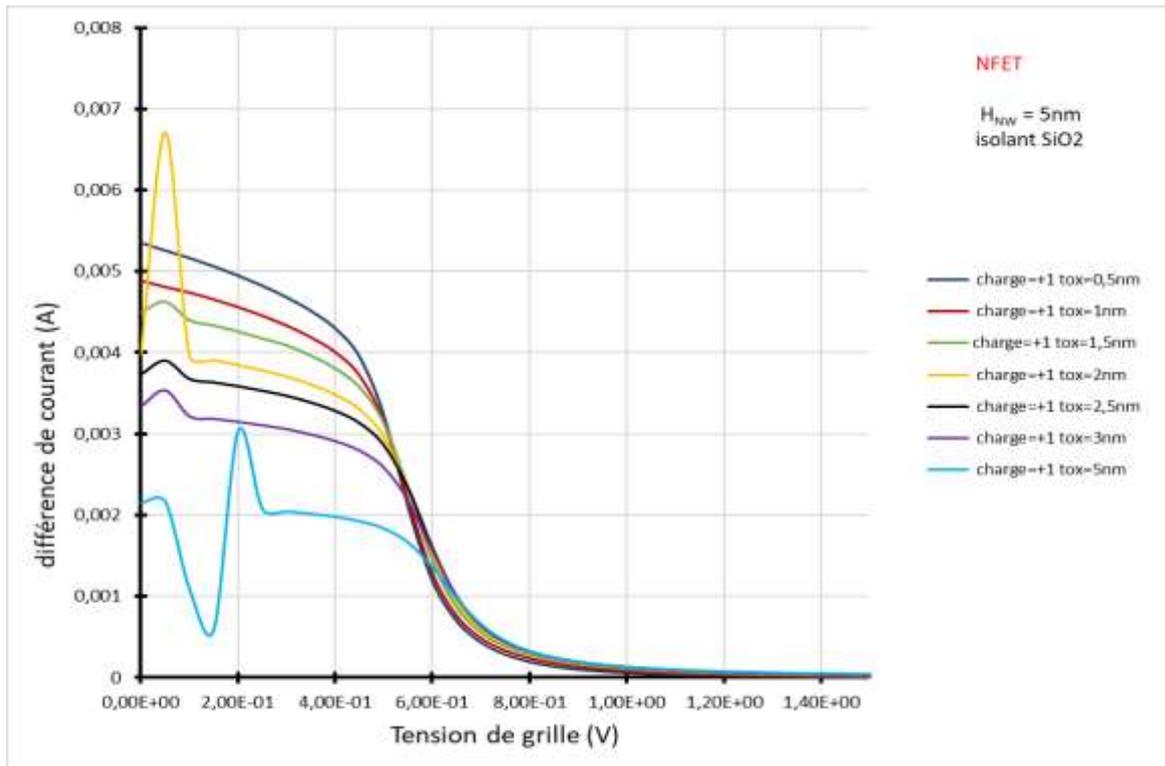
FIGURE IV.13B INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ISOLANT DE GRILLE SUR LA DETECTABILITE D'UNE MOLECULE CHARGEE,  $\Delta I/I=F(V_G)$  D'UN NANOFILS DONT L'ISOLANT DE GRILLE EST SOIT DU  $SiO_2$  SOIT DE L' $Al_2O_3$ .

Nous pouvons à la lecture des courbes de la figure IV.13A dire que la détectabilité est supérieure lorsque l'isolant de grille est de l'oxyde d'aluminium et ceci pour les trois épaisseurs testées. On constate même que le gain de détectabilité entre  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est d'autant plus grand que l'épaisseur de l'isolant est importante. Il faut aussi noter un léger décalage de la tension pour laquelle la différence de courant générée par la présence d'une charge est maximale.

Malgré le fait que les courbes précédentes donnent un aperçu de l'influence de l'épaisseur de l'isolant de grille nous avons affiné l'analyse en ne modifiant seulement que ce paramètre. Pour l'étude de l'impact de l'épaisseur de l'isolant de grille sur la détectabilité d'une molécule chargée nous avons décidé de travailler avec une structure où l'isolant de grille serait un dioxyde de silicium. Les figures IV.14A et IV.14B montrent l'impact de l'épaisseur de l'oxyde sur la détectabilité d'une charge fine.



**FIGURE IV.14A INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DE L'ISOLANT DE GRILLE SUR LA DÉTECTABILITÉ D'UNE MOLECULE CHARGÉE,  $\Delta I = f(V_G)$  D'UN NANOFILS DONT L'ÉPAISSEUR DE L'ISOLANT DE GRILLE VARIE ENTRE  $T_{ox} = 0,5\text{NM}$  ET  $T_{ox} = 5\text{NM}$ .**



**FIGURE IV.14B INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DE L'ISOLANT DE GRILLE SUR LA DETECTABILITÉ D'UNE MOLECULE CHARGÉE,  $\Delta I/I=f(V_G)$  D'UN NANOFILS DONT L'ÉPAISSEUR DE L'ISOLANT DE GRILLE VARIE ENTRE  $T_{ox}=0,5nm$  ET  $T_{ox}=5nm$ .**

Les courbes de la figure IV.14A nous pouvons voir, une amplification de l'effet électrostatique de la charge sur le courant lorsque l'épaisseur d'isolant diminue et le décalage de la tension de grille pour laquelle la différence de courant est maximale. La différence de courant maximale est de 7,4nA à  $V_g=0,65V$  avec une épaisseur d'isolant de 0,5nm tandis qu'elle est de 1,6nA à  $V_g=0,76V$  avec une épaisseur d'isolant de 5nm. L'évolution de la détectabilité en fonction de l'épaisseur reste identique lorsque l'on travaille mais le ratio  $\Delta I/I$ . Sur la figure IV.14B le ratio  $\Delta I/I$  est multiplié par 2,5 à  $V_g=0,2V$  quand l'épaisseur passe de  $t_{ox}=5nm$  à  $t_{ox}=0,5nm$ . Lors de la fabrication de nos dispositifs il faudra donc minimiser l'épaisseur de l'isolant de grille. Nous devons cependant garder à l'esprit que la nature du matériau et son épaisseur sont des paramètres critique pour réaliser un greffage d'objets biologiques efficace. Nous allons maintenant décrire l'impact de la charge de de l'électrolyte.

#### IV.1.1.2. Modification de la charge et de l'électrolyte

Comme nous l'avons dit précédemment nous avons choisi d'étudier des capteurs utilisant des objets biologiques. Ces objets biologiques nécessitent l'utilisation d'une structure avec un électrolyte. Pour garantir l'intégrité physique de l'objet biologique, cet électrolyte doit avoir un pH précis et une concentration saline particulière. Toutes ces conditions impliquent que l'électrolyte soit composé de molécules chargées. Ces molécules chargées agissent directement sur le comportement de la structure de détection. Nous voulons donc étudier l'impact de la concentration saline de l'électrolyte sur la détectabilité d'une molécule chargée. Pour cela nous allons modifier le paramètre définissant la densité d'état de la bande de valence et de conduction de la couche de polysilicium servant à simuler le comportement de l'électrolyte. Nous avons délibérément choisi des valeurs extrêmes pour nos

simulations mêmes si les plus basses valeurs de concentration saline ne sont pas réalistes dans notre application. Nous avons choisi de regarder l'impact des concentration saline suivantes : 1mM, 5mM, 10mM, 50mM et 100mM. Les figures IV.15A et IV.15B présentent les résultats des simulations de détectabilité d'une molécule chargée.

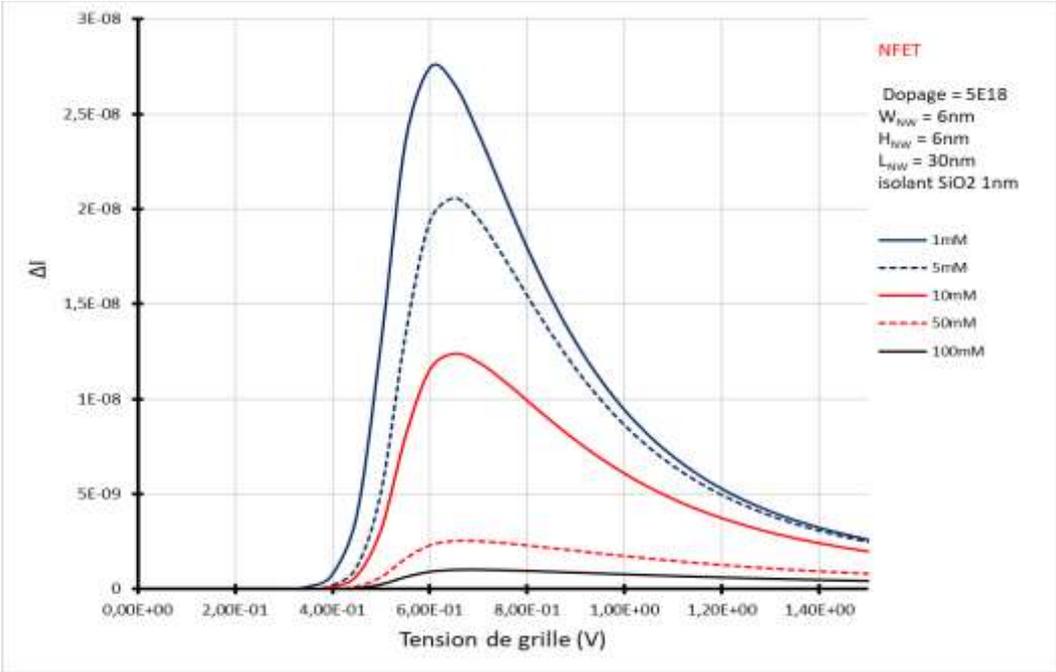


FIGURE IV.15A INFLUENCE DE LA CHARGE DE L'ÉLECTROLYTE SUR LA DETECTABILITE D'UNE MOLECULE CHARGEE,  $\Delta I = F(V_G)$ .

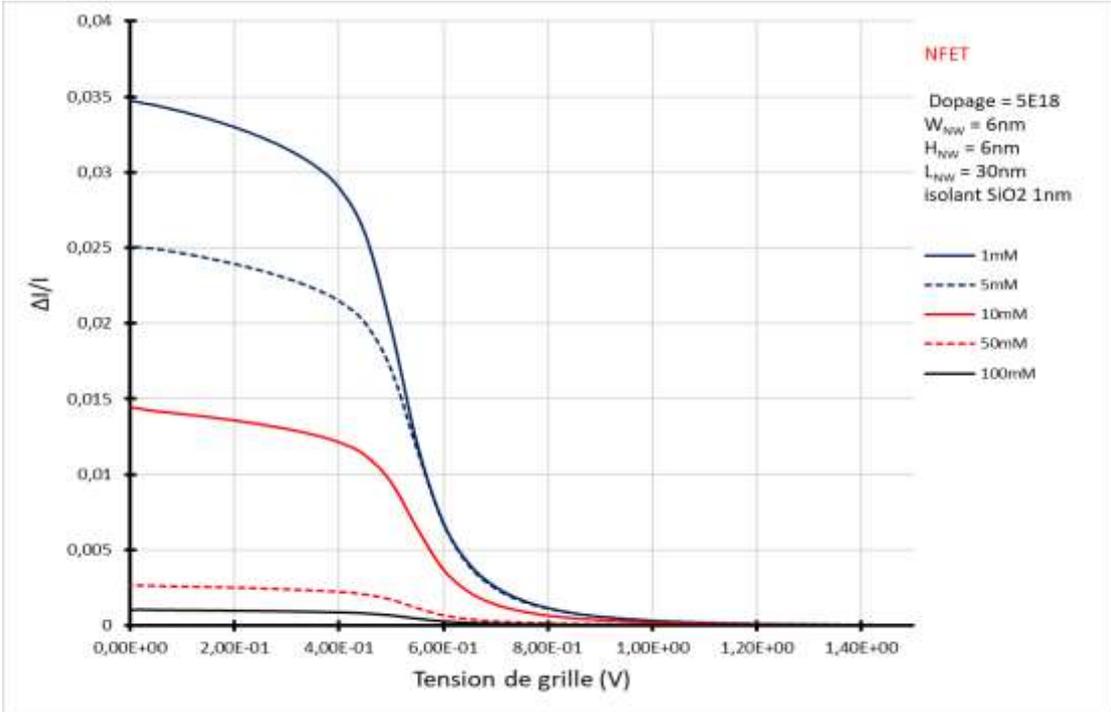


FIGURE IV.15B INFLUENCE DE LA CHARGE DE L'ÉLECTROLYTE SUR LA DETECTABILITE D'UNE MOLECULE CHARGEE,  $\Delta I/I = F(V_G)$ .

Sur la figure IV.15A nous voyons qu'avec une concentration saline égale à 1mM la différence de courant induite par une charge est au maximum de 27,5nA à 0,6V tandis que ce maximum est réduit à 1nA pour une concentration saline égale à 100mM. Nous observons aussi un léger décalage de la tension de grille pour laquelle l'impact d'une charge est maximal. En réduisant la concentration saline il y a une réduction du nombre de molécules chargées présentes entre l'électrode de grille et le canal. Lorsque l'on réduit le nombre de charge dans l'électrolyte on augmente l'impact relatif d'une charge sur l'ensemble des charges. L'impact relatif d'une molécule chargée est plus important si elle est entourée de peu de charges plutôt que lorsqu'elle est associée à des milliers de charges.

Sur la figure IV.15B nous pouvons voir que l'impact d'une charge sur le ratio  $\Delta I/I$  augmente lorsque la concentration saline diminue comme c'est le cas pour la différence de courant. À la vue des chiffres nous pouvons dire que la concentration saline de l'électrolyte est un des paramètres influant le plus la performance générale de détectabilité de la structure. Il faut cependant garder à l'esprit qu'il est difficile voire impossible d'atteindre des valeurs de concentration inférieures à 10mM pour nos applications. Cette dernière étude a permis de comprendre l'impact théorique de différents paramètres sur la performance de nos structures de détection de charges. Nous devons maintenant essayer de comprendre l'influence des perturbations sur la détectabilité d'une charge.

## IV.2. Détection dans un système réel complexe

Le modèle de détection précédant permet d'appréhender le fonctionnement de la structure de détection dans un cas idéal. Pour savoir si la détection d'une molécule chargée est possible dans un cas d'utilisation réel nous avons décidé de modéliser un environnement de mesure bruité semblable à ce que l'on peut trouver dans les cas de mesures réelles. Nous allons réintroduire une partie de nos résultats dans ce modèle complexe afin d'avoir une meilleure idée de la détectabilité et de l'influence de différentes sources de bruits.

### IV.2.1. Description du modèle

Pour modéliser le signal sur bruit généré par notre dispositif de détection nous avons construit un macro-modèle SPICE basé sur un modèle BSIM3v3 de transistor incluant le bruit thermique et le bruit de Flicker. On associe à ce modèle de transistor des résistances pour modéliser les accès aux transistors. Elles sont couplées à des sources de bruits permettant de modéliser le bruit thermique. L'effet de la charge est traduit par une variation de la tension de grille. Cette variation de tension de grille est calibrée à l'aide des simulations statiques présentées dans la partie précédente. La figure IV.16 présente une vue schématique du modèle dans lequel des éléments permettent de simuler : le fonctionnement du nanofils, l'effet de la solution, l'effet de la charge et les différents bruits [CAR16].

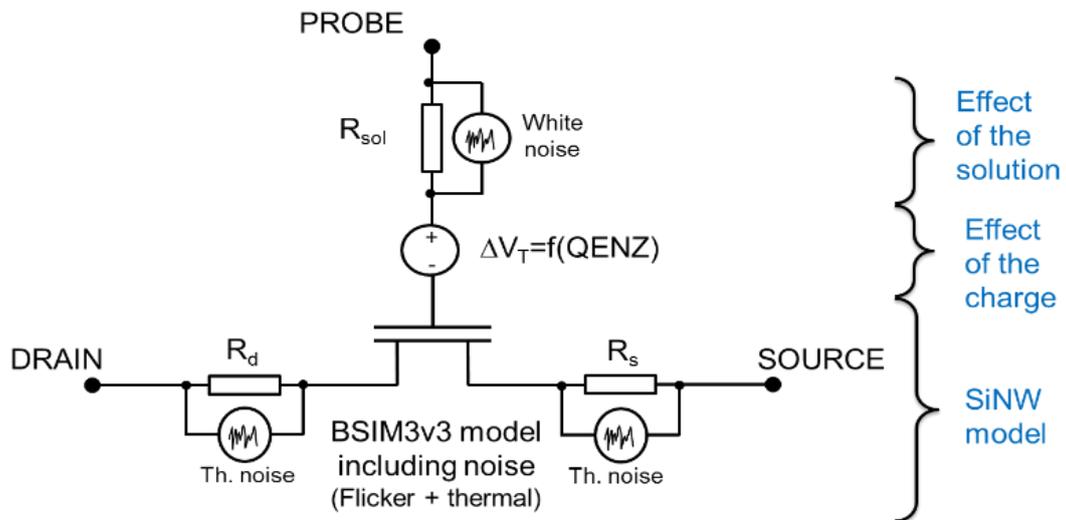


FIGURE IV.16 VUE SCHEMATIQUE DU MODELE PERMETTANT D'APPREHENDER LE FONCTIONNEMENT DU NANOFILS, L'EFFET DE LA SOLUTION, L'EFFET DE LA CHARGE ET LES DIFFERENTS BRUITS [CAR16].

Pour calibrer le modèle nous utilisons donc la simulation TCAD pour le comportement de pente sous le seuil et des données expérimentales pour le modèle de la mobilité. La figure IV.17 montre les données et le résultat du modèle pour ces deux données.

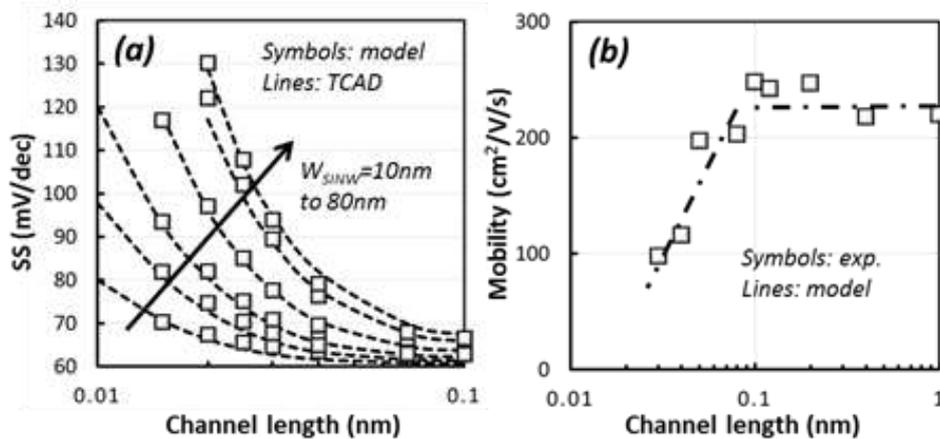
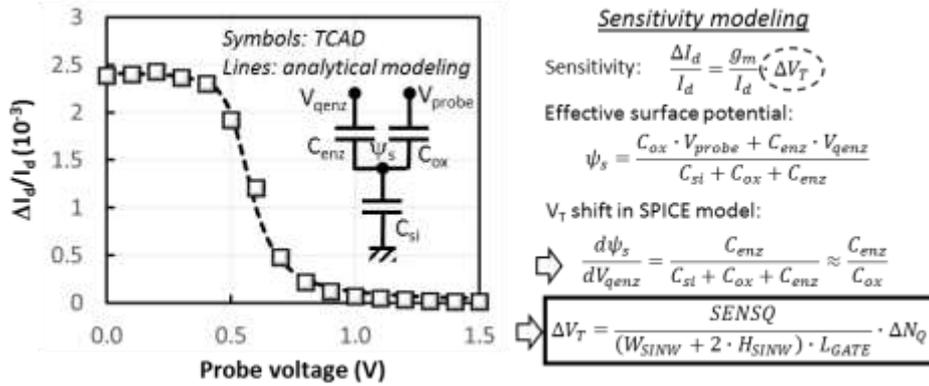


FIGURE IV.17 SIMULATION TCAD ET MODELISATION PERMETTANT LE CALIBRAGE DE LA PENTE SOUS LE SEUIL DES NANOFILS EN FONCTION DE LA LONGUEUR DU CANAL (A) ET MESURE PERMETTANT LE CALIBRAGE DE LA MOBILITE EN FONCTION DE LA LONGUEUR DU CANAL (B) [CAR16].

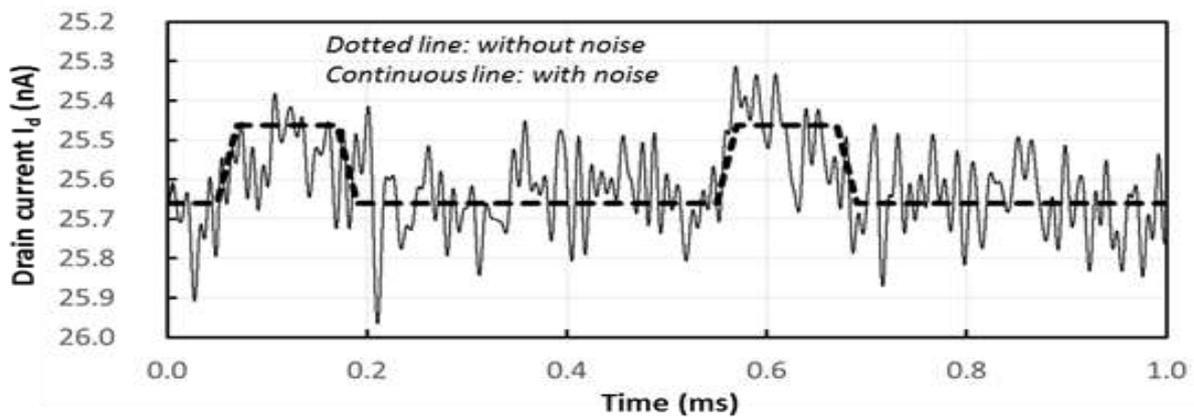


**FIGURE IV.18 SIMULATION TCAD ET MODELISATION ANALYTIQUE PERMETTANT LE CALIBRAGE DE L'IMPACT D'UNE CHARGE SUR LE RATIO EN FONCTION DE LA TENSION DE GRILLE. LE MODELE PERMET DE TRANSFORMER L'IMPACT D'UNE CHARGE EN VARIATION DE TENSION DE GRILLE PLUS FACILE A METTRE EN ŒUVRE DANS NOTRE MODELE [CAR16, HAS06].**

La modélisation de la sensibilité à une charge est basée sur la description des capacités de couplage qui existent entre le nanofils et la charge mais aussi entre le nanofils et l'électrode de grille comme le montre la figure IV.18 [CAR16]. Le bruit est lui calibré en supposant l'utilisation d'un oxyde de grille en SiO<sub>2</sub> et en supposant une densité spectrale du bruit égale à  $S_{Id}/I_d^2 = 10^{-10}/((W_{NW}+2H_{NW}) \times L_{NW})$ , à 10Hz.

#### IV.2.2. Résultats

La figure IV.19 montre le résultat d'une simulation transitoire effectuée à l'aide du macro-modèle décrit précédemment.



**FIGURE IV.19 SIMULATION TRANSITOIRE DE LA DETECTION D'UNE MOLECULE CHARGEE DANS UN ENVIRONNEMENT BRUITEE [CAR16].**

En regardant la figure IV. 19, on peut dire l'échelon de courant imitant la génération d'une molécule chargée est traduit dans notre modèle par une variation de tension de grille n'est pas détectable lorsque l'on travaille avec un environnement bruité. Pourtant avec un simple traitement du signal comme un moyennage des valeurs acquises, l'échelon serait détectable. Reste maintenant à savoir comment nous pourrions améliorer la détectabilité de cet échelon et donc favoriser la détection d'une molécule chargée.

La figure IV.20 montre schématiquement l'impact qu'auraient quatre modifications des paramètres de la structure sur la détectabilité. Pour optimiser/maximiser la détectabilité on peut modifier l'intégration : soit en jouant sur les paramètres géométriques comme la réduction de la longueur du nanofils pour augmenter l'impact intrinsèque de la charge (1) soit en construisant une architecture particulière et en utilisant des matériaux permettant de réduire le bruit (2). Nous pourrions aussi travailler à l'optimisation des problématiques liées aux objets biologiques soit en augmentant la magnitude de la charge à détecter soit en réduisant la concentration molaire de l'électrolyte (3). Enfin, travailler à des fréquences plus élevées permettrait de réduire le bruit de flicker (4).

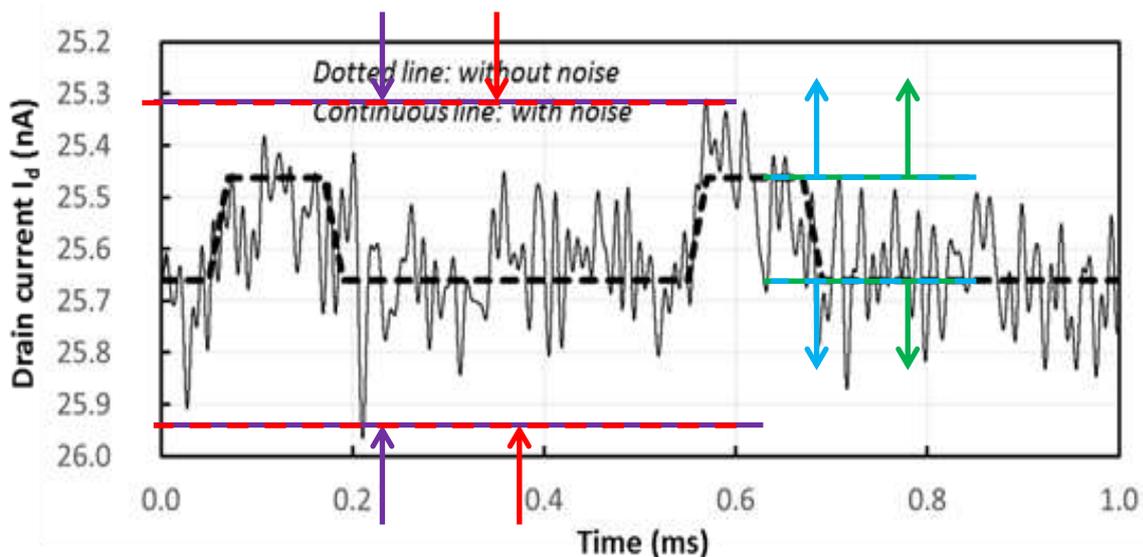


FIGURE IV.20 SIMULATION TRANSITOIRE DE LA DETECTION D'UNE MOLECULE CHARGEE DANS UN ENVIRONNEMENT BRUYE. IMPACT D'UN CHANGEMENT SUR L'OPTIMISATION DE LA DETECTABILITE [CAR16].

### IV.3. Conclusion et perspectives

A travers notre travail de simulation nous avons pu répondre à la question de la détectabilité d'une molécule chargée de manière précise et rapide. Nous avons identifié les paramètres morphologiques et biologiques permettant d'augmenter la détectabilité d'une molécule chargée. Tout d'abord nous avons pu voir que les structures à base de transistors NFET et PFET peuvent toutes les deux détecter des charges positives et négatives. Il est cependant apparu qu'il y avait une dissymétrie dans l'impact d'une charge positive ou négative sur chacune des structures. Nous avons aussi pu voir qu'à encombrement équivalent les structures à base de transistor NFET étaient plus efficaces pour la détection de molécules chargées.

D'un point de vue géométrique nous avons vu que la réduction longueur du nanofils est l'élément le plus influant sur la détectabilité d'une molécule chargée. L'autre paramètre géométrique à prendre en compte est l'épaisseur de l'isolant présent entre le canal et l'électrolyte. En diminuant l'épaisseur il est possible d'augmenter la détectabilité d'une molécule chargée. Il faut cependant trouver un compromis permettant d'avoir assez de matière pour réaliser le greffage de l'objet biologique. Il faut aussi prendre en considération le matériau constituant cet isolant, il doit être compatible avec le greffage mais aussi être d'assez bonne qualité pour permettre l'isolation nécessaire au bon fonctionnement de la structure de détection. Nous avons aussi mis en évidence que plus la charge est proche de l'interface

isolant/électrolyte plus la détectabilité augmente. Il appartiendra donc au biologiste de créer des objets biologiques favorisant la création de charge le plus proche possible de la surface de greffage.

Au-delà de ces considérations électrostatiques classiques, nous avons remarqué que la concentration saline de l'électrolyte joue un rôle primordial dans la détectabilité d'une molécule chargée. Les biologistes devront donc travailler à réduire la concentration saline de l'électrolyte et à augmenter la magnitude de la molécule chargée générée par l'objet biologique afin de maximiser sa détectabilité.

Nous avons ensuite réintroduit ces résultats « classiques » de simulation dans un modèle plus complexe prenant en compte différentes sources de bruits comme le bruit blanc le bruit thermique et le bruit en  $1/f$ . A travers ce modèle nous avons pu mettre en évidence que la géométrie et les matériaux utilisés peuvent avoir des effets importants sur le bruit et notamment le bruit en  $1/f$  lorsque l'on travaille avec des transistors aux dimensions réduites. Nous avons pu aussi constater que le circuit de mise en forme et de lecture du courant sortant du nanofils doit par son design et son fonctionnement permettre de maximiser la détection. La simulation permet de prédire le niveau de courant attendu mais aussi les tensions auquel le transistor doit être utilisé afin de maximiser la détection d'une molécule chargée.

## -Conclusion générale -

Dans ces travaux de thèse nous avons étudié la fabrication de dispositifs hybrides électroniques/biologiques afin de pallier à certains challenges de l'électronique moderne. Nos travaux traitent de problématiques liées (i) à l'utilisation d'objets biologiques filiformes pour la fabrication d'interconnexions nanométriques et (ii) à la détection de charges électriques de faibles intensités par l'intermédiaire d'un capteur à base de nanofils de silicium fonctionnalisés.

Le comportement électrique des objets biologiques n'étant que peu souvent étudié, nous avons décidé de concevoir un dispositif de test électrique pour les objets biologiques nanométriques. Nous avons dessiné les masques de lithographie et le flot de fabrication en respectant les contraintes biologiques et électroniques. Ces masques permettent de fabriquer toute une série d'électrodes permettant d'accéder aux caractéristiques électriques des objets biologiques telles que la résistivité linéique, la résistance de contact ou encore le type de transport électrique mis en jeu. Ces travaux originaux ont fait l'objet d'un brevet intitulé : « Dispositif électronique de mesure d'au moins une caractéristique électrique d'un objet » déposé le 20/04/2015 (EP3086112B1). Nous avons ensuite mis au point un flot de fabrication permettant de fabriquer des électrodes nanométriques en or, en platine ou avec une bicouche or/ruthénium. Des tests de caractérisations morphologiques et électriques ont permis de montrer que la fabrication avait été réussie. Cependant, le flot de fabrication devait être optimisé afin de prendre en compte les effets de la diffusion de l'or. Pour résoudre ce problème, la fabrication d'électrodes en platine et l'utilisation d'une couche barrière en nitrure de tungstène ou en nitrure de titane ont été proposées. Une fois la fabrication des puces terminée nous avons développé un packaging permettant une connectique facile et une utilisation simple de nos dispositifs de test dans des équipements telles que les enceintes climatiques ou les boîtes sous vides.

Dans un second temps nous avons fabriqué une structure à base de nanofils de silicium, servant d'ISFETS, pilotée par un circuit CMOS. Pour réaliser ce capteur nous avons développé un flot de fabrication par collage direct de deux plaques tout en respectant un certain nombre de contraintes dûs à une fabrication multi-projet. Nous avons réalisé un circuit CMOS d'adressage sur la plaque BOTTOM et après collage une matrice de nanofils sur la plaque TOP. Les connexions électriques entre les deux plaques sont réalisées à l'aide de via. Pour permettre les mesures en voie liquide des cavités ont été fabriquées à l'aplomb de nanofils. Des tests de caractérisations morphologiques et électriques ont prouvé la fonctionnalité des dispositifs. Nous avons mis en évidence la fonctionnalité (i) des nanofils de la plaque TOP, (ii) du circuit d'adressage et (iii) des via  $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$  permettant de connecter les deux plaques. Cependant le flot de fabrication doit être optimisé afin de prendre en compte l'importance de la qualité de l'isolant présent entre les nanofils et l'électrolyte. Nous avons aussi mis en évidence plusieurs défauts de fabrication qui devront être réglés pour obtenir des dispositifs de meilleure qualité. Nous avons aussi développé une mise en boîtier des puces comprenant un support en PCB, une cavité en polymère permettant les mesures en voie liquide et une connectique permettant de passer de l'échelle micrométrique à des fils électriques classiques.

Nous avons ensuite étudié par simulation numérique la détection d'une charge unique par un capteur hybride à base de nanofils de silicium. Cette étude met en évidence l'influence de plusieurs paramètres morphologiques du nanofil et sur l'environnement de mesure et sur la détectabilité d'une charge. Nous avons ensuite utilisé un modèle complexe de simulation pour appréhender la détectabilité d'une charge dans un cas d'utilisation réel avec notamment la présence du bruit blanc et

du bruit de flicker. Nous avons explicité les méthodes d'optimisation de notre dispositif en nous appuyant sur des mesures afin de réduire le bruit et de faire le meilleur traitement du signal possible. Pour aller plus loin il faudrait concevoir un circuit CMOS de traitement du signal pour des nanofils morphologiquement optimisés et réaliser des mesures dans des conditions plus propices notamment en intégrant un module fluide permettant l'apport et le retrait de fluide dans les cavités à l'aplomb des nanofils.

Plusieurs perspectives de ce travail sont envisageables. Pour la fabrication de capteurs hybrides biologiques/électroniques plusieurs points mériteraient des recherches approfondies.

D'un point de vue biologique, des travaux sur la réduction de la concentration saline des électrolytes et sur la réduction de la distance entre l'objet biologique et le nanofil doivent être mis en place car ce sont les paramètres les plus influents sur la détectabilité.

Sur l'architecture, la fabrication de nanofils plus fins et une optimisation de la couche isolante devraient permettre une meilleure détectabilité. Enfin un important travail sur la conduite de mesures électriques en voie humide doit être mené pour que les capteurs hybrides 3D puissent détecter une charge unique à proximité du nanofils de silicium.

Une des principales contributions de ce travail reste la réalisation d'un procédé d'ISFET à nanofils sur CMOS. Ce procédé permet de matricer des capteurs biologiques de manière très dense et pourra être utilisé pour de l'imagerie biochimique ou de séquençage d'ADN (sur le modèle ION Torrent).

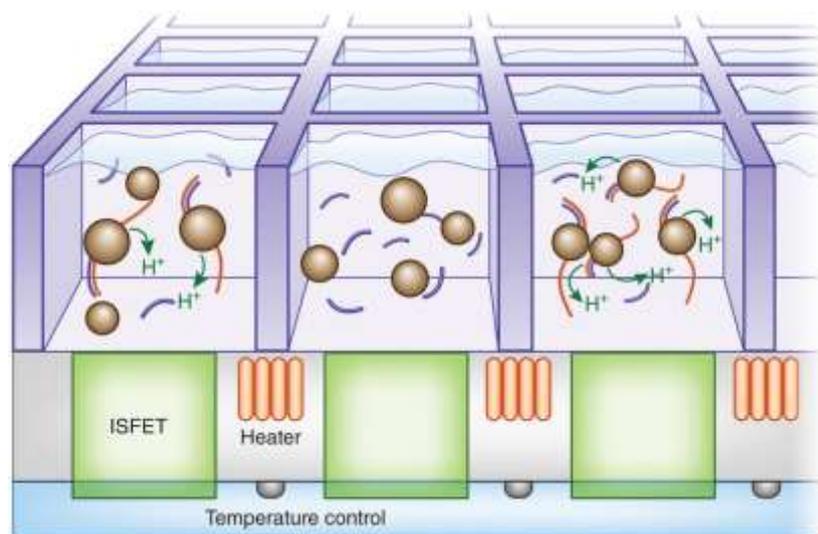


Figure Conclusion.1 Illustration d'une utilisation de matrice dense d'ISFET pour de la reconnaissance d'ADN [GUI13]

## Références

[ACC16]	E. Accastelli, P. Scarbolo, T. Ernst, P. Palestri, L. Selmi, and C. Guiducci, “Multi-Wire Tri-Gate Silicon Nanowires Reaching Milli-pH Unit Resolution in One Micron Square Footprint,” <i>Biosensors (Basel)</i> , vol. 6, no. 1, Mar. 2016.
[ALC16]	P. Alcorn, “Intel Broadwell-EP Architecture, Models & Pricing,” <i>Tom’s Hardware</i> , 31-Mar-2016. [Online]. Available: <a href="http://www.tomshardware.com/reviews/intel-xeon-e5-2600-v4-broadwell-ep,4514-2.html">http://www.tomshardware.com/reviews/intel-xeon-e5-2600-v4-broadwell-ep,4514-2.html</a> .
[ALI15]	F. Alimenti <i>et al.</i> , “Communication and Sensing Circuits on Cellulose,” <i>Journal of Low Power Electronics and Applications</i> , vol. 5, no. 3, pp. 151–164, Jun. 2015.
[ALL05]	D. B. Allred, M. Sarikaya, F. Baneyx, and D. T. Schwartz, “Electrochemical nanofabrication using crystalline protein masks,” <i>Nano Lett.</i> , vol. 5, no. 4, pp. 609–613, Apr. 2005.
[ALT15]	L. Altamura, “Bio-inspired protein nanowire : electrical conductivity and use as redox mediator for enzyme wiring.” phdthesis, Université de Grenoble, 2015.
[ALT17]	L. Altamura <i>et al.</i> , “A synthetic redox biofilm made from metalloprotein-prion domain chimera nanowires,” <i>Nat Chem</i> , vol. 9, no. 2, pp. 157–163, Feb. 2017.
[AGU09]	A. Aguzzi and L. Rajendran, “The transcellular spread of cytosolic amyloids, prions, and prionoids,” <i>Neuron</i> , vol. 64, no. 6, pp. 783–790, Dec. 2009.
[ARA13]	J. Araki, « Electrostatic or steric? – preparations and characterizations of well-dispersed systems containing rod-like nanowhiskers of crystalline polysaccharides », <i>Soft Matter</i> , vol. 9, n° 16, p. 4125-4141, mars 2013.
[BAL03]	A. Balguerie <i>et al.</i> , “Domain organization and structure-function relationship of the HET-s prion protein of <i>Podospora anserina</i> ,” <i>EMBO J.</i> , vol. 22, no. 9, pp. 2071–2081, May 2003.
[BAL04]	A. Balguerie <i>et al.</i> , “The sequences appended to the amyloid core region of the HET-s prion protein determine higher-order aggregate organization in vivo,” <i>Journal of Cell Science</i> , vol. 117, no. 12, pp. 2599–2610, May 2004.
[BAR06]	M. Barbaro, A. Bonfiglio, and L. Raffo, “A charge-modulated FET for detection of biomolecular processes: conception, modeling, and simulation,” <i>IEEE Transactions on Electron Devices</i> , vol. 53, no. 1, pp. 158–166, Jan. 2006.
[BAR12]	S. Barraud <i>et al.</i> , “Scaling of Trigate Junctionless Nanowire MOSFET With Gate Length Down to 13 nm,” <i>IEEE Electron Device Letters</i> , vol. 33, no. 9, pp. 1225–1227, Sep. 2012.
[BER70]	P. Bergveld, « Development of an Ion-Sensitive Solid-State Device for Neurophysiological Measurements », <i>IEEE Transactions on Biomedical Engineering</i> , vol. BME-17, n° 1, p. 70-71, janv. 1970.
[BER72]	P. Bergveld, « Development, Operation, and Application of the Ion-Sensitive Field-Effect Transistor as a Tool for Electrophysiology », <i>IEEE Transactions on Biomedical Engineering</i> , vol. BME-19, n° 5, p. 342-351, sept. 1972.
[BER03]	P Bergveld “Thirty years of ISFETOLOGY. What happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years”, <i>Sensors and actuators</i> , B 88, pp: 1-20, 2003
[BIO15]	“Étude collaborative entre l’IRT BIOASTER et FUJIFILM Corporation pour un test de diagnostic rapide du virus Ébola,” <i>Bioaster</i> , 12-Oct-2015. .

[BRU15]	C. Brun, C. Tidiane-Diagne, C. Carmignani, S. Torrenco, P.-H. Elchinger, P. Reynaud, A. Thuair, S. Cheramy, D. Gasparutto, R. Tiron, A. Filoramo, and X. Baillin, “Development of a statistical approach for DNA-based nanowires electrical study,” presented at the 20th European Microelectronics and Packaging Conference and Exhibition: Enabling Technologies for a Better Life and Future, EMPC 2015, 2015.
[CAM07]	G. A. Campbell, J. Uknalis, S.-I. Tu, and R. Mutharasan, “Detect of Escherichia coli O157:H7 in ground beef samples using piezoelectric excited millimeter-sized cantilever (PEMC) sensors,” <i>Biosens Bioelectron</i> , vol. 22, no. 7, pp. 1296–1302, Feb. 2007.
[CAR15]	C. Carmignani, A. Rongier, L. Altamura, A. Thuair, P. Reynaud, E. Rolland, N. David, N. Duraffourg, P. Rannou, V. Forge, T. Ernst, S. Cheramy, “First packaging developments on a characterization device for nano bio-inspired objects”, MINAPAD Conference, Grenoble, 2015.
[CAR16]	C. Carmignani et al., “Fine charge sensing using a silicon nanowire for biodetection,” in 2016 International Symposium on VLSI Technology, Systems and Application (VLSI-TSA), 2016, pp. 1–2.
[CDC16]	Les facteurs face au défi de la baisse du courrier : des mutations à accélérer “Rapport public annuel 2016 / Publications / Publications / Accueil / Cour des Comptes - Cour des comptes.” [Online]. Available: <a href="https://www.ccomptes.fr/Publications/Publications/Rapport-public-annuel-2016">https://www.ccomptes.fr/Publications/Publications/Rapport-public-annuel-2016</a> .
[CHA13]	D. L. Chapman, « LI. A contribution to the theory of electrocapillarity », <i>The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science</i> , vol. 25, n° 148, p. 475-481, avr. 1913.
[CHO01]	J.-C. Chou et C.-Y. Weng, « Sensitivity and hysteresis effect in Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gate pH-ISFET », <i>Materials Chemistry and Physics</i> , vol. 71, n° 2, p. 120-124, août 2001.
[CHO15]	B. Choi <i>et al.</i> , « TCAD-Based Simulation Method for the Electrolyte–Insulator–Semiconductor Field-Effect Transistor », <i>IEEE Transactions on Electron Devices</i> , vol. 62, n° 3, p. 1072-1075, mars 2015.
[CON14]	H.-P. Cong, J.-F. Chen, and S.-H. Yu, “Graphene-based macroscopic assemblies and architectures: an emerging material system,” <i>Chem. Soc. Rev.</i> , vol. 43, no. 21, pp. 7295–7325, Oct. 2014.
[COQ13]	R. Coquand <i>et al.</i> , “Comparative simulation of TriGate and FinFET on SOI: Evaluating a multiple threshold voltage strategy on triple gate devices,” in 2013 <i>IEEE SOI-3D-Subthreshold Microelectronics Technology Unified Conference (S3S)</i> , 2013, pp. 1–2.
[COS14]	S. Cosnier, A. Le Goff, and M. Holzinger, “Towards glucose biofuel cells implanted in human body for powering artificial organs: Review,” <i>Electrochemistry Communications</i> , vol. 38, pp. 19–23, Jan. 2014.
[DAV17]	L. David, “Découvrez le futur de l’innovation domotique en 2017,” <i>OBJETCONNECTE.NET</i> , 30-Mar-2017. .
[DEL16]	“Le smartphone des Français ne dort jamais,” <i>Deloitte France</i> . [Online]. Available: <a href="https://www2.deloitte.com/fr/fr/pages/technology-media-and-telecommunications/articles/usages-mobiles-2016.html">https://www2.deloitte.com/fr/fr/pages/technology-media-and-telecommunications/articles/usages-mobiles-2016.html</a> .
[DEM16]	L. De Matharel le 26/08/16 12:23 “Classement d’entreprises : les plus riches, les plus profitables.” [Online]. Available: <a href="http://www.journaldunet.com/economie/magazine/1159250-classement-entreprises/">http://www.journaldunet.com/economie/magazine/1159250-classement-entreprises/</a> .

[DIA16]	C. T. Diagne, C. Brun, D. Gasparutto, X. Baillin, and R. Tiron, "DNA Origami Mask for Sub-Ten-Nanometer Lithography," <i>ACS Nano</i> , vol. 10, no. 7, pp. 6458–6463, 2016.
[DOE15]	C. R. Doerr, "Silicon photonic integration in telecommunications," <i>Front. Phys.</i> , vol. 3, 2015.
[DUT12]	J. C. Dutta et M. Hazarika, « Modeling of Enzyme biosensor based on pH-sensitive field effect transistor for detection of glucose », in <i>2012 International Conference on Devices, Circuits and Systems (ICDCS)</i> , 2012, p. 686-688.
[EPP06]	S. J. Eppell, B. N. Smith, H. Kahn, and R. Ballarini, "Nano measurements with micro-devices: mechanical properties of hydrated collagen fibrils," <i>Journal of The Royal Society Interface</i> , vol. 3, no. 6, pp. 117–121, Feb. 2006.
[ERN12]	T. Ernst <i>et al.</i> , "High performance miniaturized NEMS sensors Toward co-integration with CMOS?," in <i>70th Device Research Conference</i> , 2012, pp. 15–16.
[FAG72]	F. Faggin, "Power supply settable bi-stable circuit," US3753011 A, 14-Aug-1973.
[FAG73]	F. Faggin, M. Hoff, and S. Mazor, "Memory system for a multi chip digital computer," US3821715 A, 28-Jun-1974.
[FEN13]	L. Feng <i>et al.</i> , "Cinnamate-based DNA photolithography," <i>Nature Materials</i> , vol. 12, no. 8, p. nmat3645, May 2013.
[GAL13]	R. Galland, P. Leduc, C. Guérin, D. Peyrade, L. Blanchoin, and M. Théry, "Fabrication of three-dimensional electrical connections by means of directed actin self-organization," <i>Nat Mater</i> , vol. 12, no. 5, pp. 416–421, May 2013.
[GAR17]	C. Gareau, "Google Home arrive en France pour connecter votre maison," 03-Aug-2017. [Online]. Available: <a href="https://www.objetconnecte.net/google-home-en-france-0308/">https://www.objetconnecte.net/google-home-en-france-0308/</a> . [Accessed: 04-Oct-2017].
[GAR14]	P. Gargini, "2014 ITRS Overview ITRS 2.0," <i>Dropbox</i> , 2014. [Online]. Available: <a href="https://www.dropbox.com/sh/8jaob1jtmkugw7d/AABnYL-nltLopTv6_nQ9xjeGa/2014%20ITRS%202.0%20FT%20White%20Papers?dl=0">https://www.dropbox.com/sh/8jaob1jtmkugw7d/AABnYL-nltLopTv6_nQ9xjeGa/2014%20ITRS%202.0%20FT%20White%20Papers?dl=0</a> .
[GOU10]	M. Gouy, « Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte », <i>J. Phys. Theor. Appl.</i> , vol. 9, n° 1, p. 457-468, 1910.
[GOU15]	G. Gourlat, M. Sansa, G. Jourdan, P. Villard, G. Sicard, and S. Hentz, "Dual-mode NEMS self-oscillator for mass sensing," in <i>2015 Joint Conference of the IEEE International Frequency Control Symposium the European Frequency and Time Forum</i> , 2015, pp. 222–225.
[GUI13]	C. Guiducci et F. M. Spiga, « Another transistor-based revolution: on-chip qPCR. », <i>Nat Methods</i> , vol. 10, n° 7, p. 617-618, juill. 2013.
[GUO84]	L. H. Guo et al., "Synthesis of human insulin gene. VIII. Construction of expression vectors for fused proinsulin production in <i>Escherichia coli</i> ," <i>Gene</i> , vol. 29, no. 1–2, pp. 251–254, Aug. 1984.
[HAL16]	D. A. Hall <i>et al.</i> , « 16.1 A nanogap transducer array on 32nm CMOS for electrochemical DNA sequencing », in <i>2016 IEEE International Solid-State Circuits Conference (ISSCC)</i> , 2016, p. 288-289.
[HAR46]	"THE ENIAC, AN ELECTRONIC CALCULATING MACHINE : Abstract : Nature." [Online]. Available: <a href="http://www.nature.com/nature/journal/v157/n3990/abs/157527a0.html">http://www.nature.com/nature/journal/v157/n3990/abs/157527a0.html</a> .
[HEL80]	H. L. F. von Helmholtz, <i>Wied. Ann.</i> , 1880, 10, 46.
[HOR11]	C. Horvath, "Réalisation de nanofils de protéines," phdthesis, Université de Grenoble, 2011.

[HUA16]	Y. L. Huang, Z. F. Gao, J. Jia, H. Q. Luo, and N. B. Li, "A label-free electrochemical sensor for detection of mercury(II) ions based on the direct growth of guanine nanowire," <i>Journal of Hazardous Materials</i> , vol. 308, pp. 173–178, May 2016.
[HUH03]	C. Huh, K.-S. Lee, E.-J. Kang, and S.-J. Park, "Improved light-output and electrical performance of InGaN-based light-emitting diode by microroughening of the p-GaN surface," <i>Journal of Applied Physics</i> , vol. 93, pp. 9383–9385, Jun. 2003.
[JAM98]	S. Jamasb, S. Collins, et R. L. Smith, « A physical model for drift in pH ISFETs », <i>Sensors and Actuators B: Chemical</i> , vol. 49, n° 1–2, p. 146-155, juin 1998.
[JUN15]	Y. H. Jung, T.-H. Chang, H. Zhang, C. Yao, Q. Zheng, V. W. Yang, H. Mi, M. Kim, S. J. Cho, D.-W. Park, H. Jiang, J. Lee, Y. Qiu, W. Zhou, Z. Cai, S. Gong, and Z. Ma, "High-performance green flexible electronics based on biodegradable cellulose nanofibril paper," <i>Nat Commun</i> , vol. 6, p. 7170, May 2015.
[KER04]	K. Keren, R. S. Berman, and E. Braun, "Patterned DNA Metallization by Sequence-Specific Localization of a Reducing Agent," <i>Nano Letters</i> , vol. 4, pp. 323–326.
[KER14]	J. Kermabon, "Biopiles : une révolution au coeur de Grenoble," <i>Place Gre'net</i> , 04-May-2014. [Online]. Available: <a href="https://www.placegrenet.fr/2014/05/04/biopiles-revolution-au-coeur-grenoble/31049">https://www.placegrenet.fr/2014/05/04/biopiles-revolution-au-coeur-grenoble/31049</a> .
[KHA00]	A. B. Kharitonov, M. Zayats, A. Lichtenstein, E. Katz, et I. Willner, « Enzyme monolayer-functionalized field-effect transistors for biosensor applications », <i>Sensors and Actuators B: Chemical</i> , vol. 70, n° 1–3, p. 222-231, nov. 2000.
[KNO11]	T. P. J. Knowles and M. J. Buehler, "Nanomechanics of functional and pathological amyloid materials," <i>Nat Nano</i> , vol. 6, no. 8, pp. 469–479, Aug. 2011.
[LEP12]	G. Lepage, "Caractérisation et optimisation d'une pile à combustible microbienne," phdthesis, Université de Grenoble, 2012.
[LEE08]	C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene," <i>Science</i> , vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, Jul. 2008.
[LEE09]	C.-S. Lee, S. K. Kim, and M. Kim, "Ion-Sensitive Field-Effect Transistor for Biological Sensing," <i>Sensors (Basel)</i> , vol. 9, no. 9, pp. 7111–7131, Sep. 2009.
[LEU12]	C.-H. Leung, D. S.-H. Chan, H.-Z. He, Z. Cheng, H. Yang, and D.-L. Ma, "Luminescent detection of DNA-binding proteins," <i>Nucleic Acids Res</i> , vol. 40, no. 3, pp. 941–955, Feb. 2012.
[LIN05]	V. Linder, B. D. Gates, D. Ryan, B. A. Parviz, et G. M. Whitesides, « Water-soluble sacrificial layers for surface micromachining », <i>Small</i> , vol. 1, n° 7, p. 730-736, juill. 2005.
[LIO8]	C. Li, E. T. Thostenson, et T.-W. Chou, « Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their composites: A review », <i>Composites Science and Technology</i> , vol. 68, n° 6, p. 1227-1249, mai 2008.
[MIZ11]	N. Mizuno, U. Baxa, and A. C. Steven, "Structural dependence of HET-s amyloid fibril infectivity assessed by cryoelectron microscopy," <i>Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.</i> , vol. 108, no. 8, pp. 3252–3257, Feb. 2011.
[MOO65]	G. E. Moore, "Cramming more components onto integrated circuits, Reprinted from <i>Electronics</i> , volume 38, number 8, April 19, 1965, pp.114 ff.," <i>IEEE Solid-State Circuits Newsletter</i> , vol. 3, no. 20, pp. 33–35, 2006.

[MOS16]	N. Moser, T. S. Lande, C. Toumazou, et P. Georgiou, « ISFETs in CMOS and Emergent Trends in Instrumentation: A Review », <i>IEEE Sensors Journal</i> , vol. 16, n° 17, p. 6496-6514, sept. 2016.
[NAR98]	M. Buongiorno Nardelli, B. I. Yakobson, and J. Bernholc, “Mechanism of strain release in carbon nanotubes,” <i>Phys. Rev. B</i> , vol. 57, no. 8, pp. R4277–R4280, Feb. 1998.
[NAT14]	S. Natarajan <i>et al.</i> , “A 14nm logic technology featuring 2nd-generation FinFET, air-gapped interconnects, self-aligned double patterning and a 0.0588 #x00B5;m2 SRAM cell size,” in <i>2014 IEEE International Electron Devices Meeting</i> , 2014, p. 3.7.1-3.7.3.
[NIS05]	T. Nishinaka <i>et al.</i> , “Conductive Metal Nanowires Templated by the Nucleoprotein Filaments, Complex of DNA and RecA Protein,” <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , vol. 127, no. 22, pp. 8120–8125, Jun. 2005.
[NUG05]	N. Nugaeva, K. Y. Gfeller, N. Backmann, H. P. Lang, M. Düggelin, and M. Hegner, “Micromechanical cantilever array sensors for selective fungal immobilization and fast growth detection,” <i>Biosensors and Bioelectronics</i> , vol. 21, no. 6, pp. 849–856, Dec. 2005.
[NOW82]	R. S. Nowicki, “Diffusion barriers between gold and semiconductors,” <i>Gold Bulletin</i> , no. Volume 15, Issue 1, Mar. 1982.
[PAC16]	V. Pachauri et S. Ingebrandt, « Biologically sensitive field-effect transistors: from ISFETs to NanoFETs », <i>Essays Biochem</i> , vol. 60, n° 1, p. 81-90, juin 2016.
[PAR00]	I. S. Park, W. Y. Kim, and N. Kim, “Operational characteristics of an antibody-immobilized QCM system detecting Salmonella spp,” <i>Biosens Bioelectron</i> , vol. 15, no. 3–4, pp. 167–172, Jun. 2000.
[PAT05]	F. Patolsky et C. M. Lieber, « Nanowire nanosensors », <i>Materials Today</i> , vol. 8, n° 4, p. 20-28, avr. 2005.
[PET12]	A. Petrov and G. F. Audette, “Peptide and protein-based nanotubes for nanobiotechnology,” <i>Wiley Interdiscip Rev Nanomed Nanobiotechnol</i> , vol. 4, no. 5, pp. 575–585, Oct. 2012.
[PON13]	N. Pons <i>et al.</i> , “Density Gradient calibration for 2D quantum confinement: Tri-Gate SOI transistor application,” in <i>2013 International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices (SISPAD)</i> , 2013, pp. 184–187.
[PRU82]	S. B. Prusiner, “Novel proteinaceous infectious particles cause scrapie,” <i>Science</i> , vol. 216, no. 4542, pp. 136–144, Apr. 1982.
[QI12]	Z.-D. Qi, T. Saito, Y. Fan, and A. Isogai, “Multifunctional coating films by layer-by-layer deposition of cellulose and chitin nanofibrils,” <i>Biomacromolecules</i> , vol. 13, no. 2, pp. 553–558, 2012.
[RIM14]	T. Rim, C.-K. Baek, K. Kim, Y.-H. Jeong, J.-S. Lee, et M. Meyyappan, « Silicon nanowire biologically sensitive field effect transistors: electrical characteristics and applications », <i>J Nanosci Nanotechnol</i> , vol. 14, n° 1, p. 273-287, janv. 2014.
[ROT11]	J. M. Rothberg <i>et al.</i> , « An integrated semiconductor device enabling non-optical genome sequencing », <i>Nature</i> , vol. 475, n° 7356, p. 348-352, juill. 2011.
[SAB07]	R. Sabaté et al., “Prion and non-prion amyloids of the HET-s prion forming domain,” <i>J. Mol. Biol.</i> , vol. 370, no. 4, pp. 768–783, Jul. 2007.
[SAN77]	F. Sanger, S. Nicklen, and A. R. Coulson, “DNA sequencing with chain-terminating inhibitors,” <i>Proc Natl Acad Sci U S A</i> , vol. 74, no. 12, pp. 5463–5467, Dec. 1977.

[SEG09]	R. Segaud, L. Gabette, O. Louveau, and P. Besson, "Ruthenium Wet Etch on 200mm MEMS Wafers with Sodium Hypochlorite," <i>ECS Trans.</i> , vol. 25, no. 5, pp. 329–336, Sep. 2009.
[SHE16]	N. Shehada <i>et al.</i> , « Silicon Nanowire Sensors Enable Diagnosis of Patients via Exhaled Breath », <i>ACS Nano</i> , vol. 10, n° 7, p. 7047-7057, juill. 2016.
[SIN06]	N. Sinha, J. Ma, et J. T. W. Yeow, « Carbon nanotube-based sensors », <i>J Nanosci Nanotechnol</i> , vol. 6, n° 3, p. 573-590, mars 2006.
[SOH15]	M. Sohbaty et C. Toumazou, « Dimension and Shape Effects on the ISFET Performance », <i>IEEE Sensors Journal</i> , vol. 15, n° 3, p. 1670-1679, mars 2015.
[STA16]	"Global semiconductor industry market size 1987-2018   Statista," <i>Statista</i> . [Online]. Available: <a href="https://www.statista.com/statistics/266973/global-semiconductor-sales-since-1988/">https://www.statista.com/statistics/266973/global-semiconductor-sales-since-1988/</a> . [Accessed: 20-Dec-2016].
[STE24]	O. Stern, <i>Z. Elektrochem.</i> , 1924, 30, 508
[SUG12]	T. Suga, S. Osada, and H. Kodama, "Formation of ion-selective channel using cyclic tetrapeptides," <i>Bioorganic &amp; Medicinal Chemistry</i> , vol. 20, no. 1, pp. 42–46, Jan. 2012.
[SYS13]	"Recherche technologique   IRT SystemX." <a href="http://www.irt-systemx.fr/v2/wp-content/uploads/2013/03/Electronique_et_Logiciel_Automobile.pdf">http://www.irt-systemx.fr/v2/wp-content/uploads/2013/03/Electronique_et_Logiciel_Automobile.pdf</a>
[TAN09]	C. Tang, A. M. Smith, R. F. Collins, R. V. Ulijn, and A. Saiani, "Fmoc-diphenylalanine self-assembly mechanism induces apparent pKa shifts," <i>Langmuir</i> , vol. 25, no. 16, pp. 9447–9453, Aug. 2009.
[TAN17]	R. Tang, Y. Shi, Z. Hou, et L. Wei, « Carbon Nanotube-Based Chemiresistive Sensors », <i>Sensors (Basel)</i> , vol. 17, n° 4, avr. 2017.
[THU16]	A. Thuairé <i>et al.</i> , "Innovative Solutions for the Nanoscale Packaging of Silicon-Based and Biological Nanowires: Development of a Generic Characterization and Integration Platform," <i>IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology</i> , vol. 6, no. 12, pp. 1804–1814, Dec. 2016.
[TIN13]	S. Tingry, M. Cretin, and C. Innocent, "Les biopiles enzymatiques pour produire de l'électricité - L'Actualité Chimique," <i>l'actualité chimique</i> vol 373 pp18-25, avril 2013.
[UKG16]	"Graphene: the worldwide patent landscape in 2015 - Publications - GOV.UK." [Online]. Available: <a href="https://www.gov.uk/government/publications/graphene-the-worldwide-patent-landscape-in-2015">https://www.gov.uk/government/publications/graphene-the-worldwide-patent-landscape-in-2015</a> . [Accessed: 14-Dec-2016].
[USA17]	G. Usai <i>et al.</i> , « Balancing pull-in and adhesion stability margins in non-volatile NEM switches », in <i>2017 IEEE SOI-3D-Subthreshold Microelectronics Technology Unified Conference (S3S)</i> , 2017, p. 1-2.
[VIT15]	W. A. Vitale <i>et al.</i> , "Fine pitch 3D-TSV based high frequency components for RF MEMS applications," in <i>2015 IEEE 65th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)</i> , 2015, pp. 585–590.
[VIV11]	P. Vivet, D. Dutoit, Y. Thonnart, and F. Clermidy, "3D NoC using through silicon Via: An asynchronous implementation," in <i>2011 IEEE/IFIP 19th International Conference on VLSI and System-on-Chip</i> , 2011, pp. 232–237.
[WAN16]	Z. Wang, S. Lee, K. Koo, et K. Kim, « Nanowire-Based Sensors for Biological and Medical Applications », <i>IEEE Trans Nanobioscience</i> , vol. 15, n° 3, p. 186-199, 2016.
[WAS08]	C. Wasmer, A. Lange, H. Van Melckebeke, A. B. Siemer, R. Riek, and B. H. Meier, "Amyloid fibrils of the HET-s(218-289) prion form a beta solenoid with a triangular hydrophobic core," <i>Science</i> , vol. 319, no. 5869, pp. 1523–1526, Mar. 2008.

[WAT53]	J. D. Watson and F. H. Crick, "Molecular structure of nucleic acids," <i>Nature</i> , vol. 171, no. 4356, pp. 737–738, 1953.
[XU10]	H. Xu et al., "An investigation of the conductivity of peptide nanotube networks prepared by enzyme-triggered self-assembly," <i>Nanoscale</i> , vol. 2, no. 6, pp. 960–966, Jun. 2010.
[YAT74]	D. E. Yates, S. Levine, et T. W. Healy, « Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface », <i>J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1</i> , vol. 70, n° 0, p. 1807-1818, janv. 1974.
[ZAP16]	I. V. Zaporotskova, N. P. Boroznina, Y. N. Parkhomenko, et L. V. Kozhitov, « Carbon nanotubes: Sensor properties. A review », <i>Modern Electronic Materials</i> , vol. 2, n° 4, p. 95-105, déc. 2016.
[ZEB12]	A. Zebda, C. Gondran, P. Cinquin, and S. Cosnier, "Glucose biofuel cell construction based on enzyme, graphite particle and redox mediator compression," <i>Sensors and Actuators B: Chemical</i> , vol. 173, pp. 760–764, Oct. 2012.